



Universidad  
Zaragoza



# Trabajo Fin de Grado

Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes  
para el desarrollo de cerámicas funcionales.  
Laser synthesis of inorganic luminescent systems for  
functional ceramics development.

Autor

Esther Lacruz Olivés

Directores:

Germán de la Fuente Leis  
Héctor Santos Barahona

Ponente:

Luis Alberto Angurel Lambán

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2021

## RESUMEN

Los aluminatos de estroncio dopados con tierras raras se sitúan entre los compuestos fosforescentes inorgánicos de mejor rendimiento conocidos hasta el momento. Esto es debido a que son muy estables frente a los agentes ambientales y presentan un efecto de fosforescencia con una eficiencia muy alta y de larga duración.

Este trabajo tiene por objetivo la síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para su posterior aplicación en cerámicas funcionales. Para ello, se lleva a cabo la realización de una síntesis alternativa basada en la fusión direccional de muestras en polvo mediante un barrido de línea láser. Uno de los principales parámetros evaluados para dicho procedimiento de síntesis es la velocidad de solidificación, ya que a grandes rasgos es la que permite controlar la composición y microestructura del producto así obtenido en forma de superficie o capa luminiscente. Esta síntesis se centra en un rango de composición específico del diagrama de equilibrio de fases para el sistema  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ , concretamente en la zona de mayor composición de alúmina, donde aparecen los compuestos con mayor potencial luminiscente.

Los estudios de caracterización realizados se han centrado en el uso de microscopía óptica y electrónica, así como en la determinación de las temperaturas de fusión de las distintas composiciones empleadas, mediante pirometría óptica. Se describe la morfología y la microestructura de los productos policristalinos obtenidos, en función de tres rangos de velocidades de solidificación en combinación con las distintas composiciones de los materiales de partida. En concreto, se describe la homogeneidad y continuidad de las capas preparadas mediante barrido láser en línea, y se relaciona la velocidad de solidificación con la composición respecto al diagrama de fases  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ , la temperatura y la microestructura. La segregación de fases no luminiscentes en fronteras de grano del aluminato fosforescente, sugiere un efecto relevante de la composición y de la velocidad de procesado, sobre las propiedades finales del producto obtenido.

Los estudios iniciales de compatibilidad sobre azulejos cerámicos comerciales, indican que la técnica de barrido láser en línea permite, en ciertas condiciones, mantener la composición y las propiedades de estos materiales luminiscentes. Las reacciones químicas indeseadas y la presencia de fuertes gradientes térmicos que generan tensiones termomecánicas exageradas, son los fenómenos intrínsecos al calentamiento láser para los cuales es necesario encontrar soluciones que permitan mantener las capas de ajuste íntegras a la hora de realizar el escalado a piezas de tamaño industrial.

## Índice

|  |    |
|--|----|
| RESUMEN.....   | 2  |
| 1. Introducción .....                                  | 4  |
| 1.1. Contextualización.....                            | 4  |
| 1.2. Fenómeno luminiscente .....                       | 5  |
| 1.3. Motivación .....                                  | 7  |
| 2. Materiales inorgánicos luminiscentes.....           | 8  |
| 2.1. Aluminato de estroncio .....                      | 8  |
| 2.2. Diagrama SrO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 12 |
| 2.3. Dopantes.....                                     | 14 |
| 2.3.1. Europio .....                                   | 15 |
| 2.3.2. Disprosio.....                                  | 16 |
| 3. Método experimental.....                            | 17 |
| 3.1. Procesado láser .....                             | 17 |
| 3.2. Muestras .....                                    | 20 |
| 3.3. Microscopio óptico. ....                          | 23 |
| 3.4. Difracción de rayos X (DRX) .....                 | 25 |
| 3.5. Microscopía electronica de barrido (SEM) .....    | 30 |
| 3.6. Mediciones de temperatura .....                   | 38 |
| 4. Cerámicas funcionales.....                          | 42 |
| 5. Trabajos futuros.....                               | 45 |
| 6. Conclusiones.....                                   | 47 |
| 7. Bibliografía.....                                   | 48 |
| 8. Índice figuras .....                                | 50 |
| 9. Índice tablas.....                                  | 52 |

## 1. Introducción

Los aluminatos de estroncio dopados con tierras raras son compuestos fosforescentes inorgánicos capaces de emitir luz bajo ciertas condiciones. Estos materiales combinan propiedades de interés, tanto funcionales como operativas, que los hacen muy atractivos. En este sentido, la matriz inorgánica habilita no ya la utilización de una amplia gama de dopantes, sino que propicia de forma clave la persistencia del fenómeno luminiscente. Además, la estabilidad intrínseca de la misma permite una alta durabilidad bajo las condiciones de servicio esperadas, reduciendo particularmente la liberación de productos de degradación, limitando notablemente la toxicidad derivada respecto a formulaciones precedentes (Rojas-Hernandez, Rubio-Marcos, Rodriguez, et al. 2018). Por estos motivos, el aluminato de estroncio ha venido atrayendo una gran atención, estudiándose diversas variantes de síntesis, como el método sol-gel, la síntesis asistida por láser y la síntesis por combustión.

Los sólidos fosforescentes son útiles para establecer señalización en interiores y exteriores, debiendo ser capaces de resistir temperaturas extremas y condiciones ambientales agresivas, como por ejemplo, durante situaciones de emergencia; pudiendo incorporarse a señalética convencional con matrices poliméricas, así como a diversos sustratos cerámicos (Rojas-Hernandez, Rubio-Marcos, Rodriguez, et al. 2018).

### 1.1. Contextualización

La luminiscencia persistente es un fenómeno que ha intrigado durante cientos de años, estimulando su estudio. Muchos de los materiales luminiscentes fueron descubiertos por accidente y la investigación en estos materiales es reciente. En 1603, Vincenzo Cacariolo de Bolonia calentó unos polvos de  $\text{BaSO}_4$  con carbón obteniendo una mezcla que brillaba en la oscuridad. Dicha mezcla se apagaba con el tiempo pero volvía a lucir si se exponía al sol. Por esto se le llamó Piedra de Bolonia, “Piedra del Sol” y por su aspecto poroso también la denominaron “esponja solar” (Weber et al. 2003).

Unos años después, en 1652, Nicolás Zucchi comprobó que no se trataba de un almacenamiento de luz como se pensaba, sino de un proceso de transformación de sustancias, el cual resultaba inexplicable por aquel entonces. Más tarde, en el siglo XIX, se obtuvieron cristales de  $\text{ZnS}$  que brillaban en la oscuridad, comenzándose a realizar numerosos estudios para analizar dicha luminiscencia (Dotsenko, Glebov, and Tsekhomsky 2004).

## 1.2. Fenómeno luminiscente

El fenómeno luminiscente ocurre cuando una especie absorbe una radiación de longitud de onda determinada, tal y como se representa en la Figura 1. Así, algunos electrones pasan de estados electrónicos fundamentales,  $S_0$ , a los estados excitados,  $S_1$ ,  $S_2$ ... El tiempo de absorción, necesario para que una molécula pase de un estado electrónico a otro, resulta ser extremadamente corto, en el orden de los femtosegundos ( $10^{-15}$  s). El spin del electrón en la transición del estado fundamental al estado excitado no cambia, de manera que sigue "apareado" con el electrón no excitado. El tiempo de vida del electrón en el estado excitado es de  $10^{-7}$  segundos y a continuación la molécula se *relaja*, disminuyendo el exceso de energía propia del estado excitado, emitiendo o no radiación (García 2015).

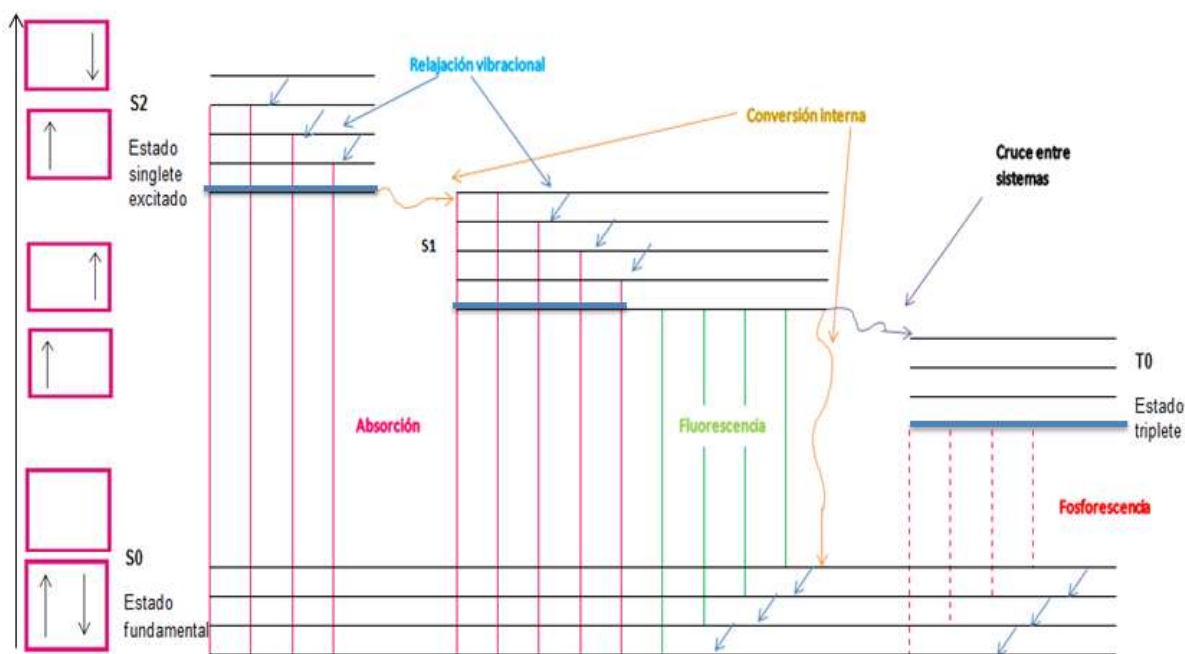


Figura 1. Diagrama de Jablonski con estado fundamental singlete, estado excitado singlete y estado excitado triplete.

El diagrama de Jablonski (Figura 1) sintetiza el desarrollo energético de las transiciones energéticas que tienen lugar entre los niveles de energía correspondientes a los estados cuánticos correspondientes, pudiendo desencadenar una relajación radiante (de distinto tipo) o no, según la estructura de los subniveles energéticos, habilitándose la concurrencia de complejos mecanismos de interacción, además de la relajación vibracional convencional (Escudero Ballesteros 2018). En este tipo de diagramas se representan los diferentes estados electrónicos de las moléculas, donde la línea horizontal

más marcada, situada en la parte inferior, corresponde al estado fundamental de un estado singlete, designado por S0, siguiendo el principio de exclusión de Pauli que indica que no puede haber dos fermiones (electrones) en el mismo estado cuántico al mismo tiempo.

Las líneas horizontales más oscuras situadas en la parte superior corresponden con el primer estado excitado singlete (S1), el segundo estado excitado singlete (S2) y el estado excitado triplete (T0), cada uno con varios niveles de energía vibracional. En este diagrama se puede apreciar que el estado triplete tiene menor energía que el estado singlete excitado. (Skoog 2001)

Aquí entran dos variantes en relación al mecanismo intrínseco, la fosforescencia y la fluorescencia. La fluorescencia ocurre por la pérdida del exceso de energía emitiendo un fotón desde el nivel vibracional más bajo del estado singlete excitado hasta cualquiera de los niveles vibracionales del estado fundamental. Si ocurre desde el nivel vibracional más bajo del estado triplete hasta cualquiera de los niveles vibracionales del estado fundamental se denomina fosforescencia. (G. Blasse 1994)

El proceso de emisión de un fotón desde S1 se denomina fluorescencia, y ocurre inmediatamente después de la excitación, en un orden temporal de entre  $10^{-9}$  y  $10^{-7}$  segundos (González Pérez 2002).

En ciertos procesos, la desactivación sucede sin emisión de radiación por lo que la pérdida de energía ocurre mediante choques o interacciones en los que la energía se disipa en forma de calor. Puede ocurrir una desactivación por conversión interna en la que la molécula pasa de un estado excitado a otro estado excitado siendo este último de menor energía, como se puede observar en la Figura 1.

Por otro lado, también puede ocurrir un cruce-intersistemas, que sucede cuando hay un solapamiento entre dos niveles de energía relativamente próximos, donde tampoco hay emisión de radiación. Este cruce implica un cambio en el spin electrónico dando lugar a una transición singlete-triplete (Lakowicz 2008).

En relación a la persistencia, S1 es más inestable que T0 ya que la probabilidad de salto aumenta cuanto mayor es la energía de un electrón excitado. En S1 es más fácil que la energía en exceso le lleve a interaccionar transitoriamente con electrones en su entorno orbital. En esos transitorios es cuando se habilita su expulsión o relajación con un salto con emisión de fotones. En T0, en contraste, la probabilidad de salto resulta menor dado el menor exceso energético respecto a S0, lo cual explica la mayor persistencia de la fosforescencia respecto a la fluorescencia. La variación en la persistencia fosforescente

guarda relación con la capacidad de poblar sucesivamente subniveles de T0 según las particularidades estructurales de cada sistema, modulando la interacción orbital asociada y la velocidad de acumulación de electrones. De este modo puede cambiarse la probabilidad de interacción, desencadenando el fenómeno de emisión. De forma reveladora, el rango de variación del tiempo de emisión fluorescente y fosforescente resulta muy dispar. Así, el margen temporal de la persistencia de la fosforescencia es de hasta ocho órdenes de magnitud, mientras que el de la fluorescencia que es de tan solo tres. En S1, dada la inestabilidad de sus niveles, no da tiempo a desarrollar un amplio rango de velocidades de emisión como desde T0, por lo que el rango de variación fluorescente se asocia esencialmente tanto a los niveles vibracionales propios, como a la diversidad intrínseca de posibles sistemas (Lakowicz 2008).

La luminiscencia puede desencadenarse a partir de distintos mecanismos de excitación que se clasifican en diferentes tipos fenomenológicos (G. Blasse 1994):

- Fotoluminiscencia, donde se produce la excitación mediante radiación electromagnética.
- Electroluminiscencia, mediante campo eléctrico.
- Termoluminiscencia, por vía térmica.
- Triboluminiscencia, mediante energía mecánica asociada a la fricción.
- Catodoluminiscencia, mediante bombardeo con electrones acelerados.
- Radioluminiscencia, mediante reacciones nucleares.
- Quimioluminiscencia, mediante reacción química entre sustancias.
- Piezoluminiscencia, por esfuerzos mecánicos sin deformación.

En este Trabajo de Fin de Grado, el foco de interés se fijará en la fotoluminiscencia.

### **1.3. Motivación**

La motivación para este estudio se basa en la necesidad de mejorar la compresión de las propiedades y procesamiento de los materiales estudiados, de cara a explotar su utilidad industrial. Para ello es preciso establecer una base sólida en relación a su uso como recubrimiento funcional, acotando el diseño de capas de enlace que prevengan el deterioro del conjunto recubrimiento/sustrato.

En ese sentido, se podría ampliar la versatilidad de estos materiales integrándolos en sustratos cerámicos, por ejemplo, en lugares donde pueden ocurrir situaciones conflictivas debido a incendios, humo o apagones en cualquier momento inesperado, o incluso monitorizar temperaturas y transmitirlos a centros de control, ya que estos materiales son

termosensibles, sin necesidad de contar con suministro eléctrico para generar una señal lumínica canalizable.

## 2. Materiales inorgánicos luminiscentes

### 2.1. Aluminato de estroncio

Las propiedades luminiscentes de los aluminatos alcalinotérreos dopados con europio, principalmente de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ , bajo excitación ultravioleta, han atraído mucha atención desde el trabajo de Palilla (Palilla, Levine, and Tomkus 1968). El brillo mejorado y las propiedades de larga persistencia a temperatura ambiente prevalecen durante horas, incluso durante todo un día, como se puede observar en la Figura 2. Este hecho, junto con la excelente estabilidad química, así como la naturaleza no tóxica ni radiactiva de estos materiales, ha dado como resultado un indudable interés por estos compuestos fosforescentes para aplicaciones como pigmentos luminiscentes. Se utilizan convencionalmente en señales de seguridad y emergencia, así como en marcas luminosas en relojes y diales de diversos instrumentos. El  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  y otros compuestos fosforescentes similares, dopados con  $\text{Dy}^{3+}$ , han reemplazado la tecnología de pigmentos previa basada en  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ , que es muy sensible a la humedad y químicamente inestable (Swart 2004).

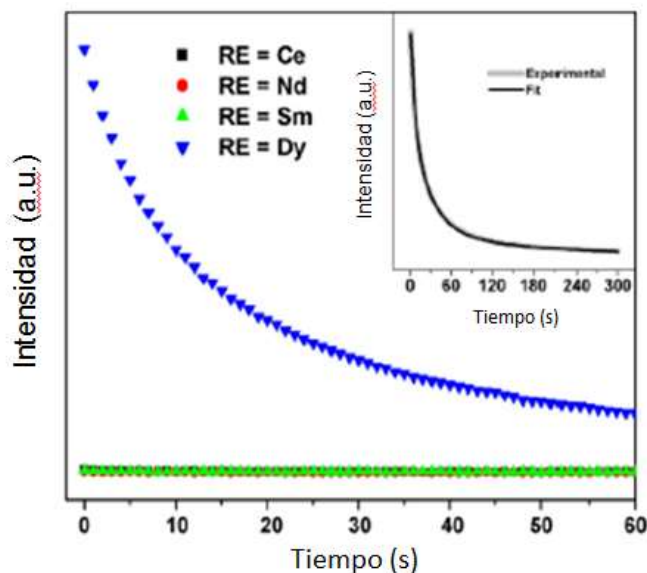


Figura 2. Curva de la intensidad frente al tiempo para diferentes dopantes del  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (Lakshminarasimhan and Varadaraju 2008).



La estructura del  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  presenta dos tipos estructurales, monoclinicos y hexagonales, como se puede observar en la Figura 3. Los iones de las tierras raras se colocan dentro de la matriz donde la ocupación de los orbitales cambia debido a la transición electrónica  $4f6\ 5d \rightarrow 4f7$  del  $\text{Eu}^{2+}$  (Rojas-Hernandez, Rubio-Marcos, Serrano, et al. 2018). El grupo de Maruyama fue el primero que descubrió las propiedades sobresalientes y duraderas de la persistencia o *afterglowing* del  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  como resultado de utilizar  $\text{Dy}^{3+}$  como co-dopante, al aumentar éste la duración de la luminiscencia (Matsuzawa et al. 1996). El compuesto fosforescente  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  exhibe actualmente las propiedades más persistentes de luminiscencia entre los aluminatos y silicatos de estroncio dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  y otros iones de tierras raras  $\text{R}^{3+}$ , como se puede comparar en la Figura 2 (Clabau et al. 2007; Lakshminarasimhan and Varadaraju 2008).

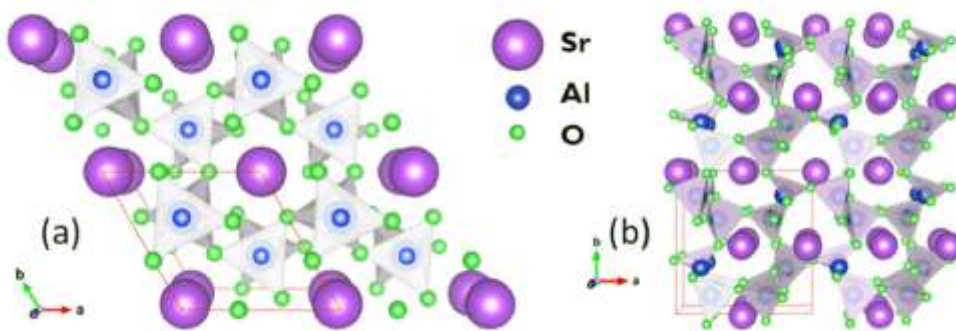


Figura 3. Representaciones esquemáticas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : (a) Polimorfo hexagonal  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . (b) Polimorfo monoclinico  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (Rojas-Hernandez, Rubio-Marcos, Rodríguez, et al. 2018)

Estas rutas de síntesis en estado sólido generalmente implican la adición de un fundente como  $\text{B}_2\text{O}_3$  o  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Además, se necesita una atmósfera reductora para controlar la valencia del dopante (en este caso se requiere  $\text{Eu}^{2+}$  en lugar de  $\text{Eu}^{3+}$ ). Un fundente es un compuesto de menor punto de fusión que los reactivos, que favorece el transporte de calor a los reactivos aún sólidos. Este contacto entre líquido y sólido promueve la formación de una fase eutéctica entre el fundente y los reactivos, favoreciendo la homogeneidad composicional de la fase final de productos (Aroz Palacios 2011). El estado de oxidación general de las tierras raras es trivalente, pero para el caso del  $\text{Eu}^{2+}$  se encuentra de manera estable en estado divalente. Esta tierra rara se oxida rápidamente a  $\text{Eu}^{3+}$  en presencia de oxígeno atmosférico por lo que necesita una matriz sólida para estabilizarlo (Matsuzawa et al. 1996; Sánchez-Benítez et al. 2003). Consecuentemente, se han desarrollado 11 variantes del método sol-gel de Pechini donde no se necesita atmósfera reductora para convertir  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{Eu}^{2+}$  (Escribano et al.

2005; Sánchez-Benítez et al. 2003). Complementariamente se han desarrollado métodos sol-gel para producir estos compuesto fosforescentes cerámicos a temperaturas de sinterización más bajas (Chen and Chen 2001).

Sin embargo, esta técnica requiere más tiempo, implicando así unos costes de producción mayores, además de que esta técnica no permite obtener calidades muy homogéneas al incrementar la productividad. Por lo tanto, en los últimos años se han desarrollado con éxito otros métodos como procesos sol-gel y con microondas, (Wu, Zhang, and Yang 2007) así como los métodos hidrotérmicos y de combustión (Peng et al. 2004; R. Zhang et al. 2009) para producir compuestos fosforescentes de aluminato de estroncio a temperaturas de síntesis más bajas y en tiempos de reacción más cortos.

En otro paso significativo, Katsumata et al. demostró el crecimiento de cristales de compuestos fosforescentes basados en  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  por medio de la técnica conocida como Zona Fundida (Floating Zone), proporcionando localmente la temperatura requerida para la fusión de los precursores utilizados (Katsumata et al. 1999). Además de por otras alternativas convencionales, el calentamiento por vía láser puede ser utilizado para lograr estas condiciones extremas de alta temperatura para la síntesis eficiente e in situ de pigmentos, directamente obtenida en sustratos cerámicos-(Bakali et al. 2004).

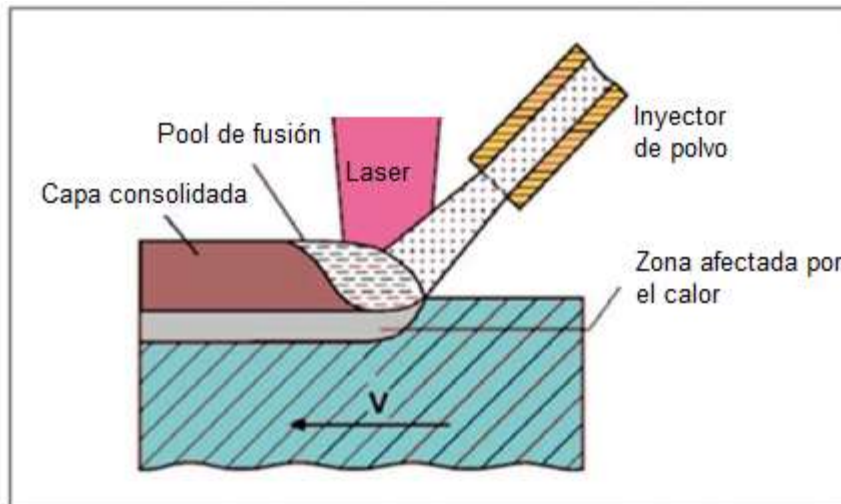


Figura 4. Esquema del aleado superficial inducido con láser.

De igual modo, se aplica esta variante de técnica láser para el desarrollo de un método conveniente de fusión por zonas, posibilitando el control de la textura superficial resultante (Larrea et al. 2002), y recientemente para el procesamiento de baldosas cerámicas para controlar sus propiedades estructurales (Gutiérrez Mora et al. 2010). Además, en la síntesis in situ de recubrimientos  $\text{MTiO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) sobre sustratos

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  también se han obtenido mediante fusión con láser de mezclas de  $\text{MCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (Lennikov et al. 2007). En la Figura 4 se representa un esquema de una de las posibles vías de síntesis de recubrimientos asistida por láser.

Esta síntesis asistida por láser, capaz de focalizar altas densidades de potencia, propicia alcanzar temperaturas por encima del punto de fusión de diversos óxidos de alto interés, tales como pigmentos a base de  $\text{ZrO}_2$  y, más recientemente, con la preparación de mezclas eutécticas conformando grandes superficies con bajas densidades de defectos (Gurauskis et al. 2011), así como con la síntesis in situ de recubrimientos eutécticos a base de perovskita de aluminato de tierras raras (De Francisco et al. 2011).

## 2.2. Diagrama SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tal y como muestra la figura 5, el diagrama de fases SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta cinco compuestos diferentes, correspondientes a las composiciones Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> y SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (Douy and Capron 2002; C. Zhang et al. 2010). Siendo de todas ellas SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> la que presenta las propiedades luminiscentes más intensas y por ello la más investigada y con mayor número de aplicaciones. No obstante, las otras fases estables del diagrama pseudobinario SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también presentan propiedades luminiscentes a temperatura ambiente cuando están dopadas con tierras raras como Eu<sup>2+</sup> y Dy<sup>3+</sup> (Aroz et al. 2012).

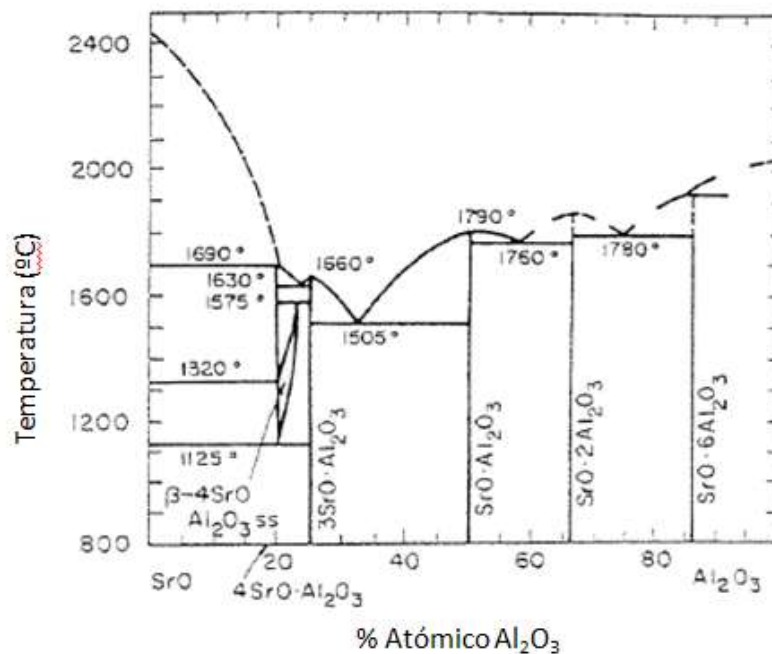


Figura 5. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Douy and Capron 2002)

Hay dos puntos eutécticos claramente identificados dentro de la curva de líquido en el lado derecho, la parte rica en alúmina del diagrama de fases. El intervalo 50-86% atómico de alúmina será la región de interés, con unas temperaturas de 1760 y 1780 °C.

El Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> (S<sub>4</sub>A<sub>7</sub>), requiere una mención especial, al no aparecer en los diagramas de fases más antiguos, siendo un compuesto identificado en estudios posteriores al evaluar rutas de síntesis alternativas. La Figura 6 ofrece una modificación del diagrama de fases, particularmente en la región composicional de interés para el presente trabajo.

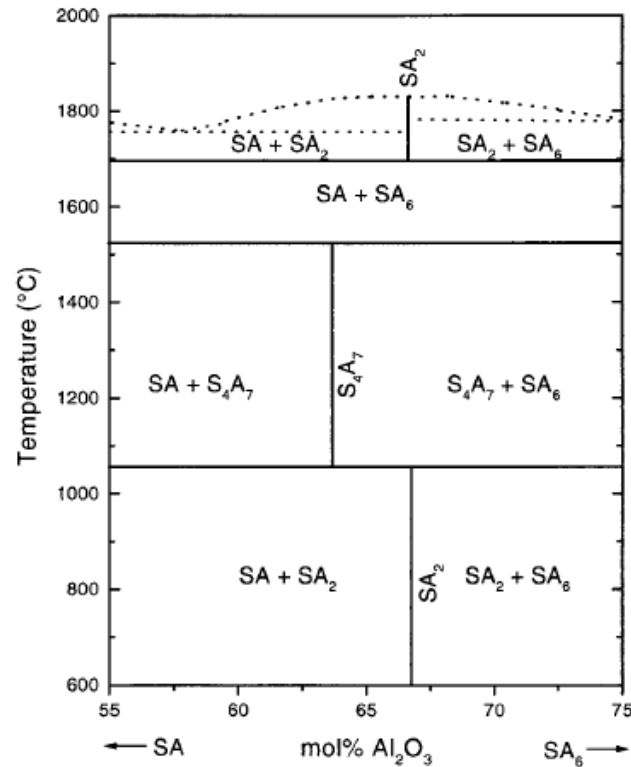


Figura 6. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el intervalo 55-77 %mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Douy and Capron 2002)

Esta fase de interés presenta también propiedades luminiscentes al ser dopada con Eu<sup>2+</sup> y, particularmente, al codopar con Dy<sup>3+</sup> puesto que se propicia la persistencia luminiscente. Esto último se deriva al concurrir complejas rutas de desactivación (aún bajo intenso estudio y debate (Aroz Palacios 2011)) según el desarrollo de las sustituciones catiónicas en la matriz, influyendo en el transporte de huecos y electrones. Es por ello que el Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> constituye el segundo aluminato de estroncio de mayor interés y con más aplicaciones como pigmento fotoluminiscente, después del SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Mishra et al. 2010).

## 2.3. Dopantes

En los últimos años, el interés por las tierras raras utilizados como dopantes ha aumentado debido a su potencial aplicación en amplificadores de fibra, láseres, dispositivos fluorescentes o diodos emisores de luz blanca (Jung, Lee, and Jung 2006).

En lo relativo a la síntesis por fusión láser se han obtenido materiales con iones dopantes de tierras raras en su interior, copartícipes de la luminiscencia (Clabau et al. 2007). Las matrices de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  dopadas con  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  destacan por presentar una composición homogénea, luminiscencia persistente y emisiones intensas (Rojas-Hernandez et al. 2016).

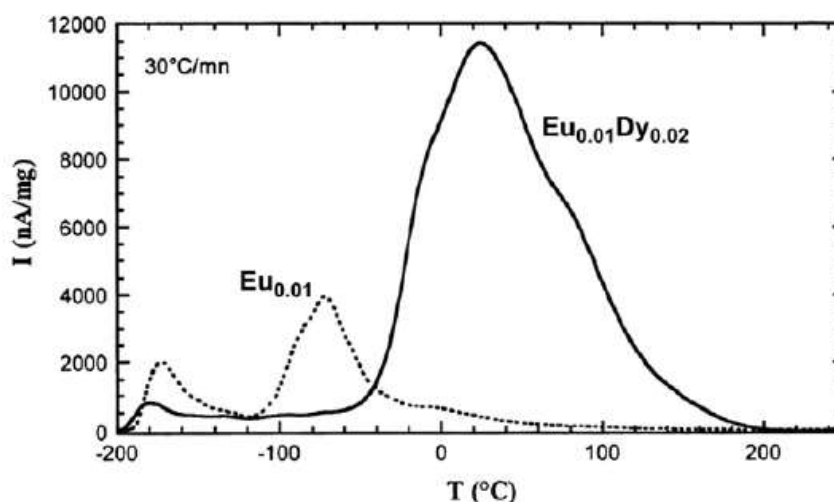


Figura 7. Relación de la intensidad y la temperatura en función de los dopantes (Clabau et al. 2007).

Debido a las características tanto del  $\text{Eu}^{2+}$  como del  $\text{Dy}^{3+}$  en el sistema  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , si se cambia la concentración de dichos dopantes, varía también la intensidad y la duración de la luminiscencia (Kaya et al. 2010). Por otra parte, tal como se aprecia en la Figura 7, el uso de ciertos codopantes (Aroz Palacios 2011) promueve su interacción sinérgica, amplificando visiblemente la emisión luminiscente, tanto en el tiempo como a mayores temperaturas, extendiendo pues su atractivo y potencial aplicación.

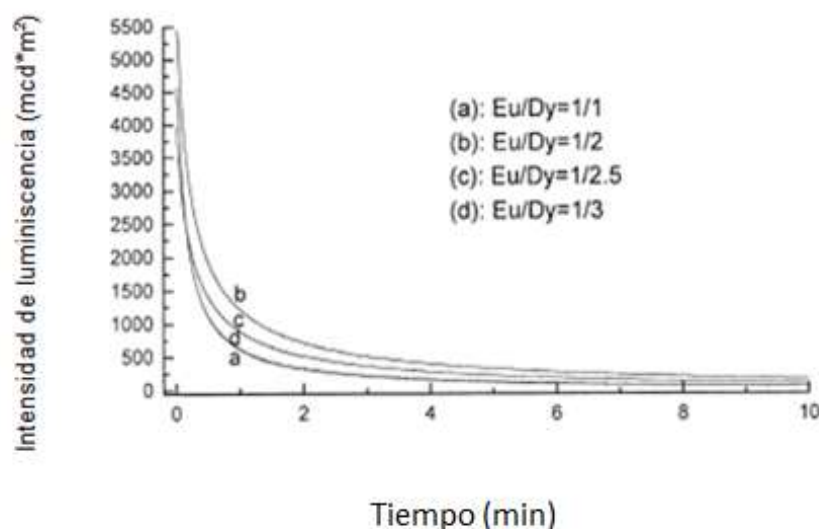


Figura 8. Caída de la luminiscencia (milicandelas\*metro<sup>2</sup>) con el tiempo (minutos) en relación a Eu/Dy (Lin 2001).

Por otra parte, es posible modular la sinergia entre los codopantes al cambiar sus relaciones atómicas, tal como se muestra en la Figura 8. En ésta se correlaciona el decaimiento de la luminiscencia con el tiempo, pudiendo optimizar la estequiometría de los dopantes tal que la ratio 1:2 (Eu:Dy) presenta los mayores valores iniciales y la tasa de decaimiento más suave. (Aroz Palacios 2011; Lin 2001)

### 2.3.1. Europio

El ion utilizado es el Eu<sup>2+</sup> debido a que la transición de los iones Eu<sup>2+</sup> permiten la transición en sus orbitales 5d → 4f mientras que los iones Eu<sup>3+</sup> la tienen prohibida. Las propiedades luminiscentes del aluminato de estroncio dopado solo con Eu<sup>2+</sup> han sido estudiadas y comprobadas no solo para SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sino también para las demás especies del sistema Sr-Al-O: SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. La luminiscencia de iones del Eu<sup>2+</sup> se extiende a lo largo de una amplia gama espectral, desde el ultravioleta hasta el rojo en el caso del sistema Sr-Al-O (Dutczak et al. 2015). Estudios previos, como por ejemplo (Aitasalo et al. 2004) dan una idea de cómo en una clase de materiales similares el color de emisión del Eu<sup>2+</sup> puede ser sintonizado en una amplia región espectral.

### 2.3.2. Disprosio.

La incorporación del ion  $\text{Dy}^{3+}$  en el sistema  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  promueve que mejoren las características luminiscentes en general, particularmente asociada a la termoluminiscencia y la fotoconductividad del compuesto fosforescente. En el mecanismo, casi consensuado hasta la fecha, el ion co-dopante  $\text{Dy}^{3+}$  ofrece niveles *trampa* cercanos al nivel  $4f_6-5d_1$ , permitiendo la captura de cargas electrónicas excitadas, fácilmente susceptibles de liberación por estimulación térmica (Inan Akmehmet et al. 2016). Los niveles trampa son centros de atrapamiento donde pueden producirse la luminiscencia o bien se transfieren a otras impurezas. También es preciso tener en cuenta la transferencia de energía a otros centros, ya sean luminiscentes o no, ya que esto implica una disminución del tiempo de vida. (Hernández Campo 2006)

Los iones trivalentes de  $\text{Dy}^{3+}$  como dopantes muestran excelentes propiedades, como una larga persistencia de la fosforescencia, buena estabilidad y emisión del color (Yeilay Kaya, Karacaoglu, and Karasu 2012). Sin embargo, si la cantidad de Dy utilizada es demasiado elevada se puede dar un efecto de “quenching”, inhabilitando las rutas de desactivación sinérgicas con el Eu, disminuyendo así el efecto luminiscente.



### 3. Método experimental

#### 3.1. Procesado láser

La palabra láser es un acrónimo inglés de *light amplification by stimulated emission of radiation*, amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. Un láser es un dispositivo electro-óptico que transforma la energía bombeada a un medio activo, ya sea sólido, gas o líquido, en emisión de radiación electromagnética coherente en el rango comprendido entre el ultravioleta y el infrarrojo medio (aproximadamente con longitud de onda entre 0.2 y 11  $\mu\text{m}$ ). Entre las propiedades generales de los láseres, destaca su pureza espectral, su haz colimado, sus modos de emisión en cw (onda continua) o pulsado (desde ms hasta fs) y su capacidad para lograr altas densidades de potencia en áreas muy reducidas (Santos Barahona 2018).

Los sistemas láser de  $\text{CO}_2$  están entre los que más se utilizan para aplicaciones industriales, ya que ofrecen simultáneamente alta potencia y elevada eficiencia para longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. Pueden ser utilizados tanto para corte, como para soldadura, tratamientos térmicos de metales, y muchas otras aplicaciones. El medio activo de un láser de  $\text{CO}_2$  está compuesto por una mezcla gaseosa de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y He en porcentajes aproximados de 10%, 12% y 78%, respectivamente (Steen, W. M., Mazumder 2010).

En los láseres de  $\text{CO}_2$ , el bombeo se realiza mediante una descarga eléctrica entre electrodos, que forma un plasma de  $\text{N}_2$ . El papel del  $\text{N}_2$  es transferir la energía de sus niveles excitados en su estado de plasma a las moléculas de  $\text{CO}_2$  por el proceso de colisión resonante. El He sirve para aumentar la eficiencia del láser acelerando radiaciones no radiactivas hasta el nivel fundamental, manteniendo así una gran inversión de población, a la vez que cumple una función como refrigerante (Aroz Palacios 2011).



Figura 9. Dibujo esquemático que muestra el aparato utilizado para la fusión por Barrido Láser en Línea-(Laser Line Scanning (LLS)) del polvo de pigmento fosforescente  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ . El movimiento del barrido en línea del haz láser se combina con el desplazamiento de la muestra en la dirección ortogonal.

Las muestras de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$  fueron preparadas en el ICMA (CSIC-Universidad de Zaragoza) en aire y en condiciones ambientales de temperatura y presión, usando un láser de  $\text{CO}_2$  de 350 W de potencia nominal (JEANOLOGÍA LÁSER), con un sistema de espejos galvanométricos para desarrollar el barrido haz laser a lo largo de la superficie, siguiendo una configuración de barrido láser en línea, *Laser Line Scanning*. La Figura 9 ilustra este tipo de configuración.

En lo relativo al método experimental se utilizó una mezcla comercial de polvos de uso industrial como material de partida, facilitados por IMPLASER, S.L. Sus propiedades están disponibles en el Anexo I (adjunto al final de esta memoria de Trabajo de Fin de Grado).

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

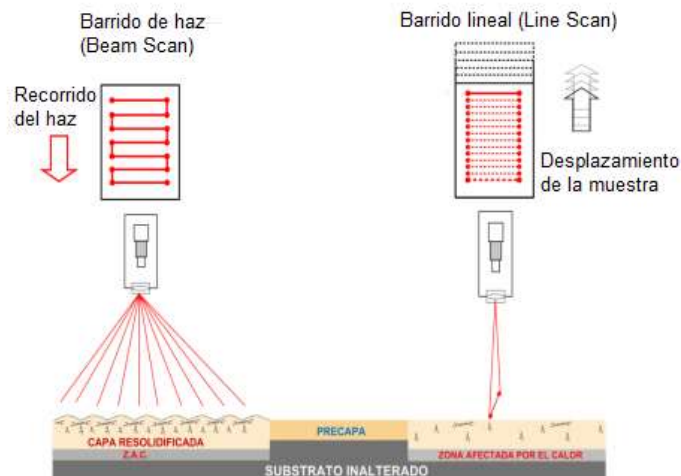


Figura 10. Comparación entre el barrido de haz y el barrido lineal.

Los polvos se utilizaron tal como se recibieron, sin preprocesado alguno, siendo irradiados con el láser  $\text{CO}_2$  siguiendo un modo de escaneo o barrido lineal, ejemplificado en la Figura 10 en alzado como en sección transversal. Según se puede comprobar en la Figura precedente, el modo en Line Scan el láser sostiene, en contraposición al barrido convencional (Beam Scan), una línea estática hasta alcanzar la fusión de la muestra, momento en el cual se desarrolla el movimiento transversal del sistema portamuestras para garantizar cubrir homogéneamente la superficie procesada. Los experimentos se realizaron con idea de modular la resolidificación del lecho fijo de polvo, de forma tal que distintas velocidades transversales del portamuestras, equivalente al frente de avance de la resolidificación, indujesen distintos grados de interacción térmica.

### 3.2. Muestras

De cara a desarrollar la evaluación del sistema  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ , se plantean 3 grupos de muestras procesados a 3 velocidades del eje portamuestras (Tabla 1). Cada grupo de muestras presenta las mismas 5 composiciones, reflejadas en la Tabla 2. Para cada muestra se ajustó la estequiometría convenientemente entre la fase original (mezcla comercial G093) y la alúmina usada para diluir, tal que la masa total resultara la misma, 10 gramos.

Tabla 1. Nomenclatura para las muestras estudiadas a diferentes velocidades de desplazamiento del eje portamuestras.

| Experimento | Velocidad del eje (mm/h) |
|-------------|--------------------------|
| A           | 700                      |
| B           | 400                      |
| C           | 100                      |

Tabla 2. Composiciones iniciales preparadas mezclando la fase 1:1 ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) con las correspondientes cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

| Número | % molar $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SrO}$ (mol) | $\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol) |
|--------|---------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1      | 50                              | 1                  | 1                             |
| 2      | 60                              | 1                  | 1.5                           |
| 3      | 66.67                           | 1                  | 2                             |
| 4      | 75                              | 1                  | 3                             |
| 5      | 86                              | 1                  | 6                             |

Estas muestras corresponden a las regiones del diagrama  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_4$  más interesantes para el estudio, entre las que se encuentran los dos puntos eutécticos con mayores composiciones de alúmina, tal y como se aprecia en la Figura 11. Dichas mezclas enriquecidas en alúmina son las que pueden ofrecer mejores propiedades finales a la hora de aplicarlas como recubrimiento a sustratos inorgánicos específicos, amortiguando los gradientes de propiedades termodinámicas.

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

Los experimentos se realizaron sobre un crisol de aluminio con múltiples cavidades, a ser enrasadas con las mezclas de la Tabla 2. Al desarrollar el barrido en línea con el láser, se cubre completamente cada lecho de muestra, repitiendo el procedimiento para cada velocidad transversal según la Tabla 1.

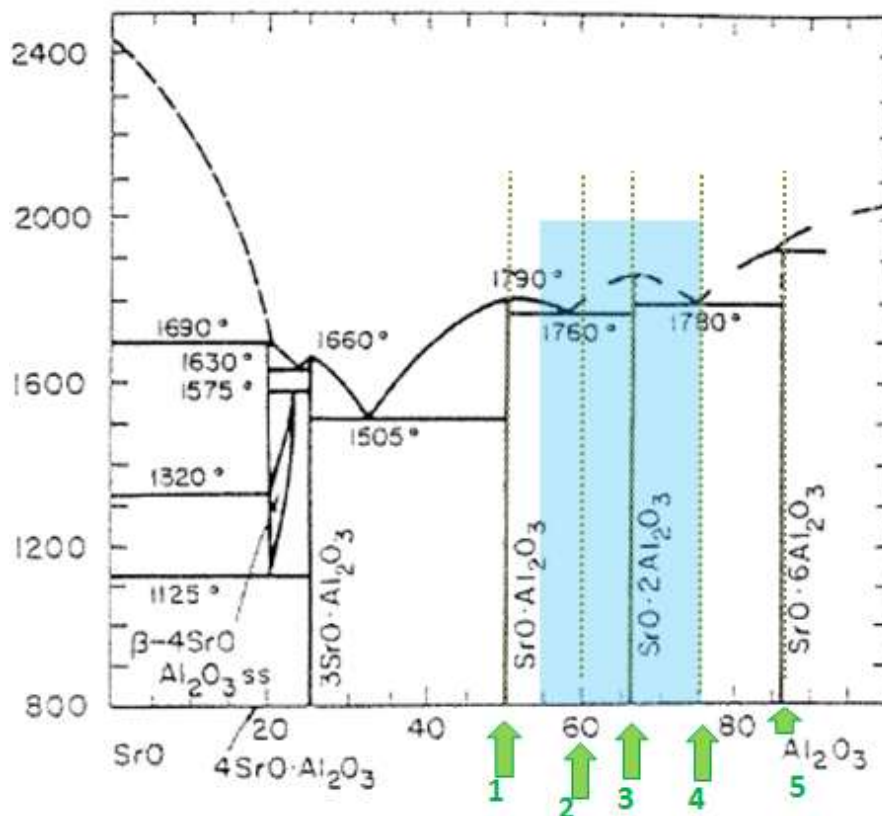


Figura 11. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las mezclas (SA<sub>2</sub>), (SA<sub>3</sub>) y (SA<sub>6</sub>), con contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enriquecido no son estequiométricas, por lo que la mezcla resultante tendrá una fase proeutectoide: si la composición está por encima del eutéctico, como por ejemplo a la composición 2, se solidificará antes SA<sub>2</sub>, descendiendo el sobrante por la línea de liquidus hasta alcanzar el punto eutéctico, momento en el que se solidificarán a la vez SA y SA<sub>2</sub>, rodeados del proeutectoide anterior.

Se comenzó preparando como se ha comentado anteriormente, pesando cantidades estequiométricas (Tabla 2) hasta 10 gramos por muestra. Dichas mezclas se colocaron en un crisol de aluminio (Figura 12), haciéndose incidir la radiación láser en su interior con cierto ángulo respecto a la normal. El objetivo es conseguir una reacción de fusión entre los precursores que tenga lugar por completo y de manera homogénea tal que, además de activar térmicamente la reacción de síntesis, se facilite la difusión de los

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

reactivos en el medio líquido generado (en lo sucesivo referido como fundido). De este modo, tras la síntesis de los materiales cerámicos, se podrá asegurar la mayor eficacia posible durante la absorción de radiación, desencadenando los procesos fototérmicos de interés

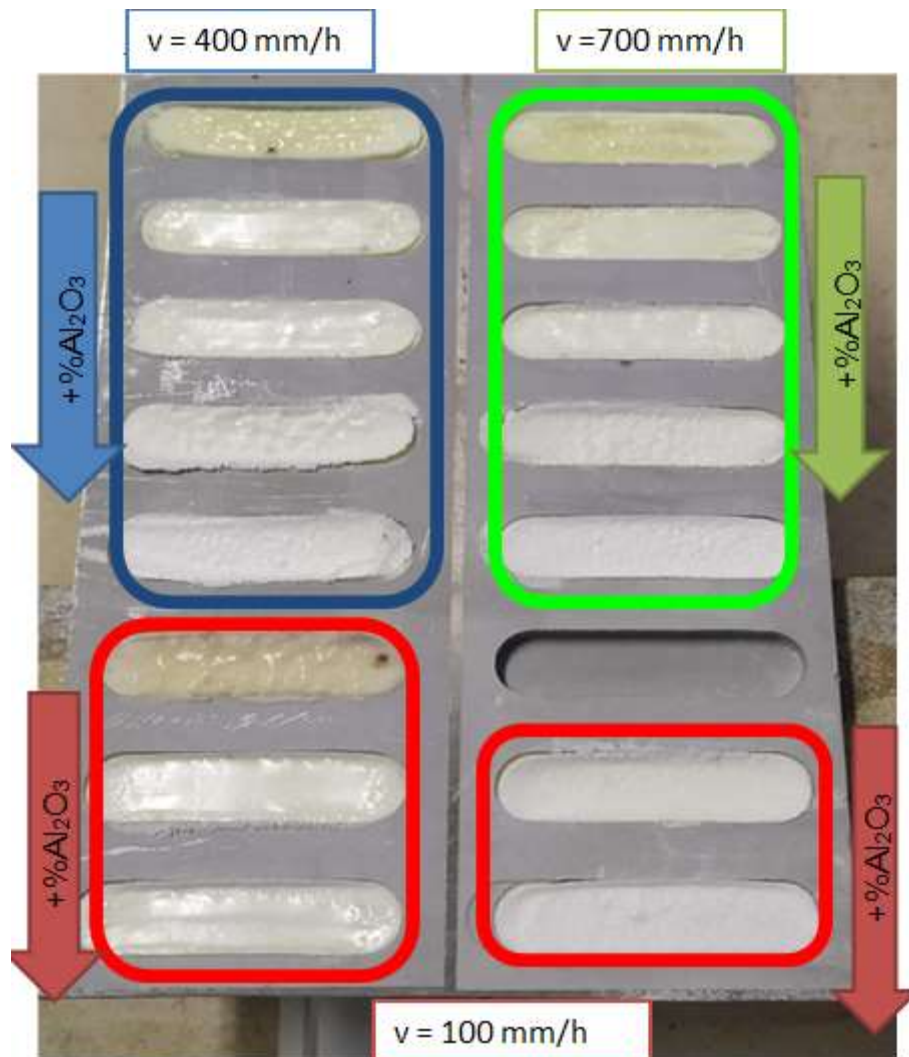


Figura 12. Resultado general de los tratamientos térmicos con el láser de  $\text{CO}_2$  para las tres velocidades.

### 3.3. Microscopio óptico.

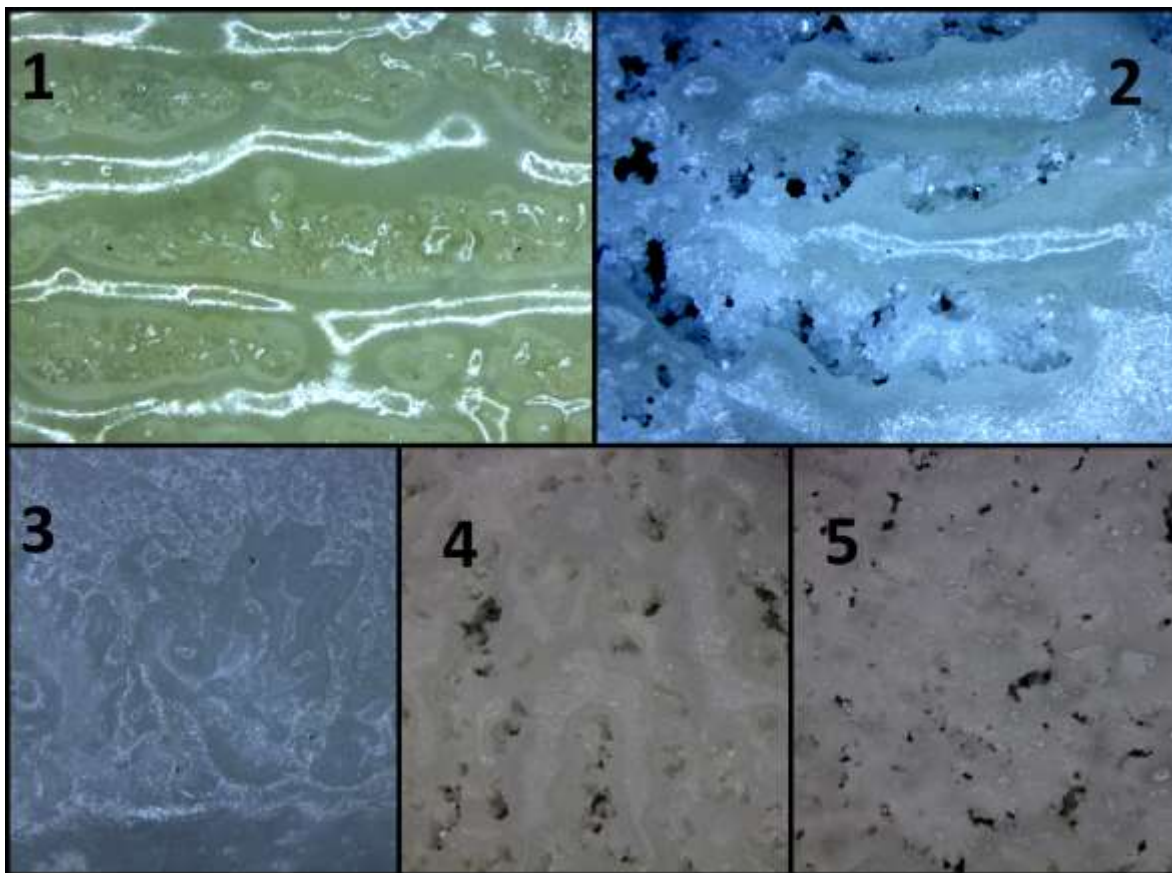


Figura 13. Muestras del experimento A, con 5 ratios de mezcla inicial, vistas al microscopio óptico a 80 aumentos.

Una vez que las muestras fueron tratadas con el láser de  $\text{CO}_2$ , se observaron con el microscopio óptico. Como se puede comprobar en la Figura 13, la primera muestra, correspondiente a una relación estequiométrica 1:1 (Tabla 2), la superficie es poco porosa y estable, al igual que en la muestra 3, correspondiente a la relación  $\text{SA}_2$ . En el caso de las muestras 2, 4 y 5, se pueden observar formas más irregulares y poco definidas. Además, en las dos últimas muestras, se pudo apreciar la persistencia de una mayor proporción de alúmina de aspecto similar al inicial, hecho relacionado de entrada con su mayor carácter refractario, dificultando su integración completa al resto de la capa. Profundizando en este sentido, al añadirse cada vez más alúmina la viscosidad del fundido se altera, afectando sensiblemente a la hora de sostener una tensión superficial en la interfase entre el fundido y el resolidificado tal que se consolide una capa homogénea. El desarrollo dispar en profundidad del proceso de fusión y reacción,



## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

condicionado por la velocidad de procesado (eje portamuestras), propicia igualmente la conformación de distintos grados de porosidad, generando una matriz compleja.

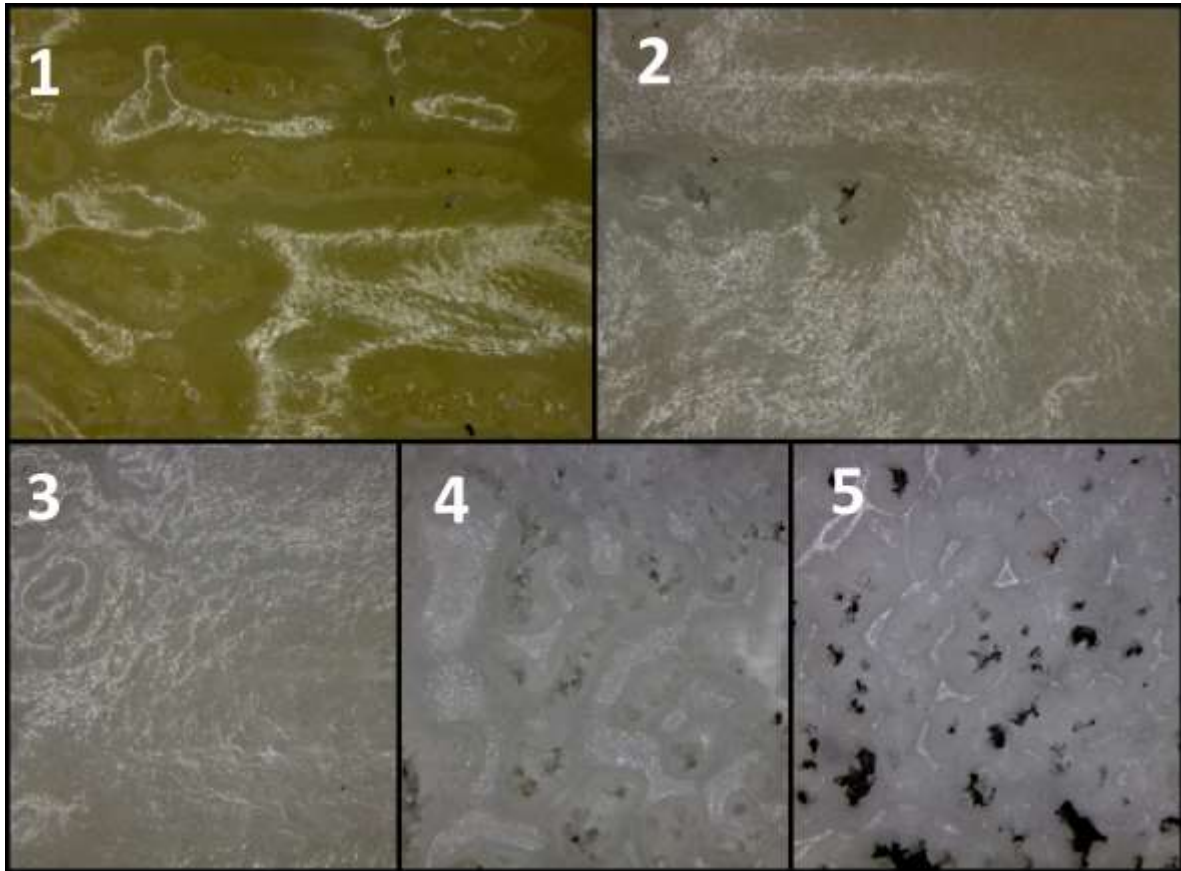


Figura 14. Muestras del experimento a una velocidad de 400 mm/h (Tabla 2) vistas al microscopio óptico a 80 aumentos.

En relación a las muestras con una velocidad de eje de 400 mm/h, las diferencias respecto a las anteriores es una mayor uniformidad en todas ellas. Esto es debido a que al desarrollar un movimiento más lento se facilita una mejor reactividad de las fases iniciales y un mayor volumen de zona fundida, favoreciendo menores irregularidades en el patrón de tensiones superficiales a lo largo de la interfase de resolidificación, lo que explica la conformación de capas más homogéneas.



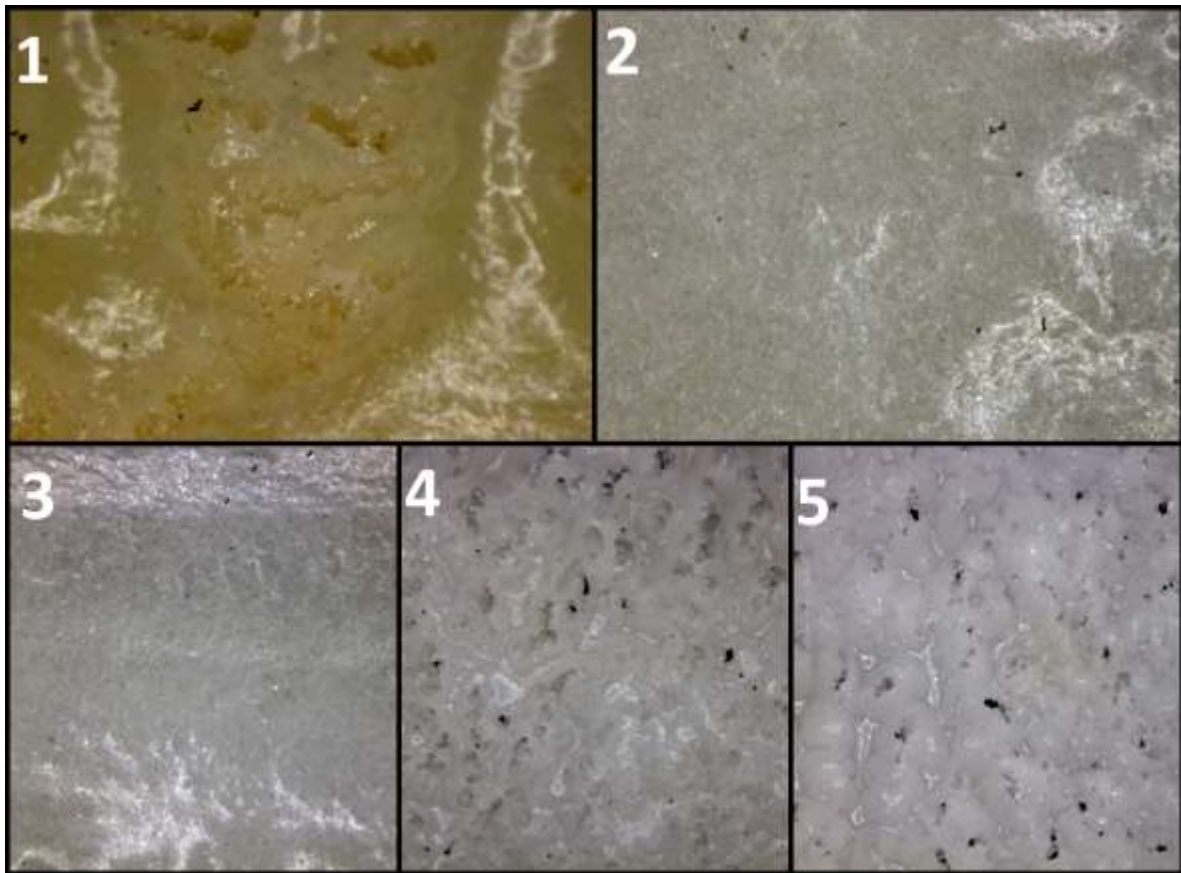


Figura 15. Muestras del experimento C vistas al microscopio óptico a 80 aumentos.

Por último, en las muestras procesadas con una velocidad de 100 mm/h se observa una mayor uniformidad, en línea con una ralentización aún mayor del avance del frente de fusión, permitiendo una estabilización del frente de resolidificación, directamente relacionado con la tensión superficial del fundido tal como se apuntó.

En todos los experimentos, en la muestra 1, el color se debe a la presencia de una cantidad superior del polvo G093, color que se va perdiendo conforme se añade más óxido de aluminio.

### 3.4. Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido con un difractómetro RIGAKU-Ru300 provisto de un ánodo rotante de Cu. El difractómetro operó a 40 kV y 60 mA,

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

utilizando un monocromador de grafito para seleccionar la radiación  $k_{\alpha}$  de la fuente de Cu. Las condiciones de medida aplicadas fueron  $2\theta$  entre  $10^{\circ}$  a  $80^{\circ}$   $\text{step}=0.03$ ,  $t=1\text{s/step}$ . Para la determinación de fases se ha utilizado la base de datos JCPDS-International Centre for Diffraction Data-2000. El patrón de DRX obtenido en el polvo comercial de partida, G093, se muestra en la Figura 16, junto con las líneas de difracción e intensidades características de las posibles fases presentes, según la preparación convencional de este tipo de polvos a nivel industrial.

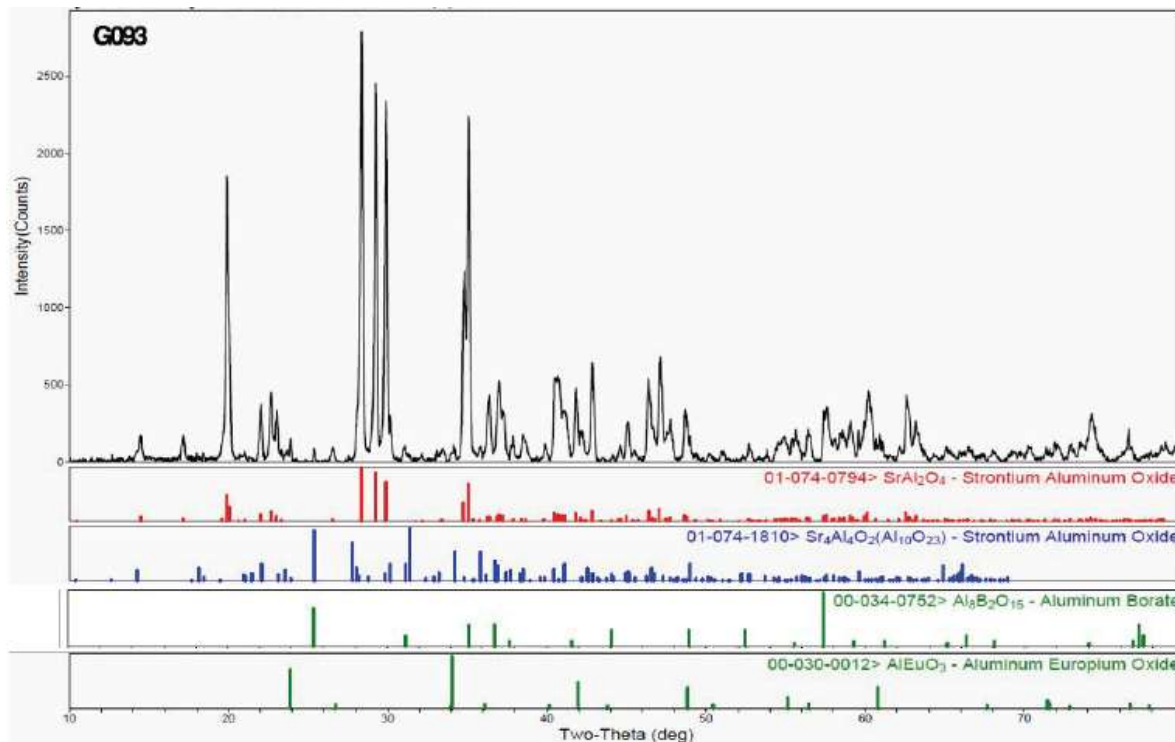


Figura 16. Patrón de DRX obtenido en la muestra de pigmento comercial G093 proporcionada por IMPLASER y con las características especificadas en el Anexo I.

Los productos obtenidos a distintas velocidades de procesamiento se caracterizaron inicialmente por DRX, mostrándose a continuación los patrones de difracción más representativos en la Figura 17, Figura 18 e Figura 19, además de la comparativa de los mismos en la Figura 20. La fase  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  es la fase cristalina principal identificada, si bien se reconoce la presencia minoritaria de fases como  $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$  (ratio molar 4:7),  $\text{AlEuO}_3$  (asociado a la sustitución del Eu dopante en la red de la alúmina) y  $\text{Al}_8\text{B}_2\text{O}_{15}$ . La presencia de ésta última no es sorprendente, en vista del uso de óxidos de boro como fundentes para mejorar la síntesis de polvo comercial (Inan Akmeahmet et al. 2016).

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

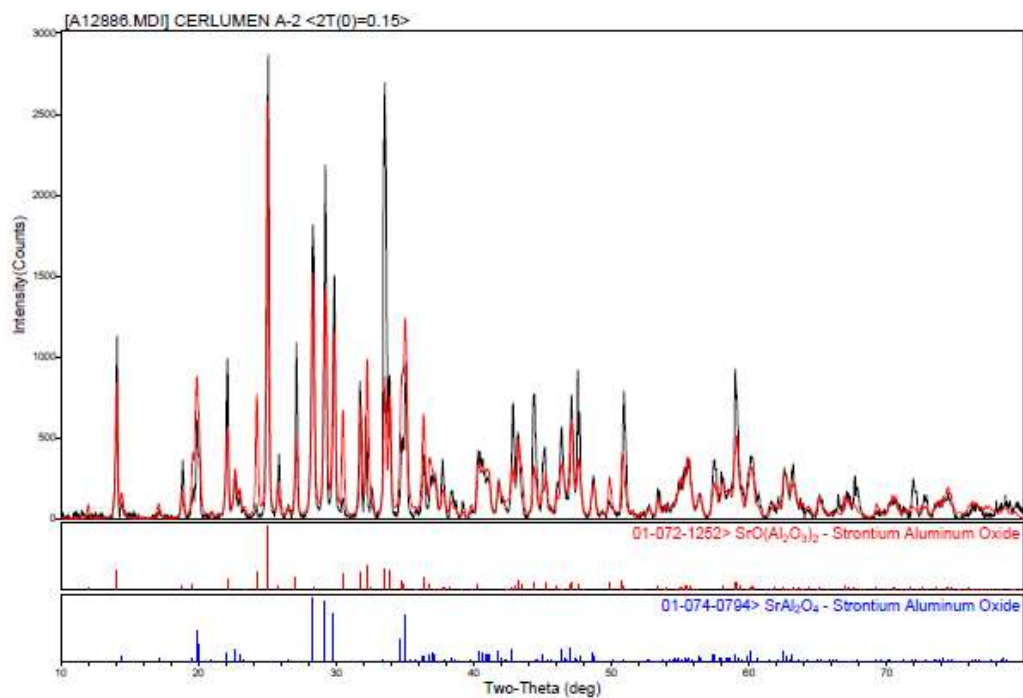


Figura 17. Patrón de DRX obtenido en la muestra A2, correspondiente a una velocidad de eje de 700 mm/h y una proporción de 60% en alúmina.

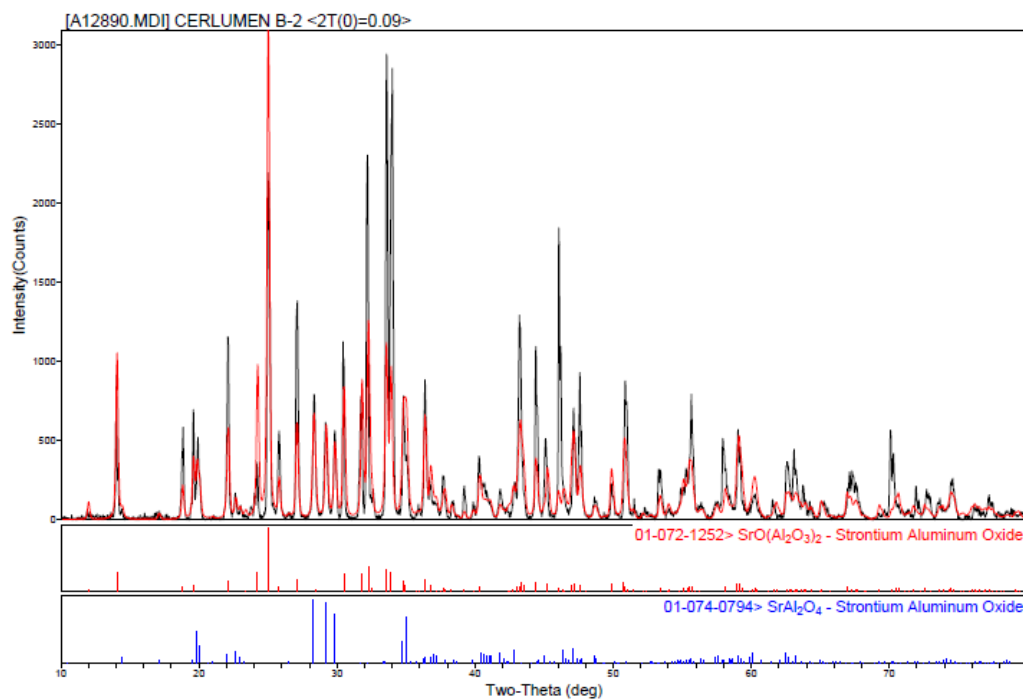


Figura 18. Patrón de DRX obtenido en la muestra B2, correspondiente a una velocidad de eje de 400 mm/h y una proporción de 60% en alúmina.

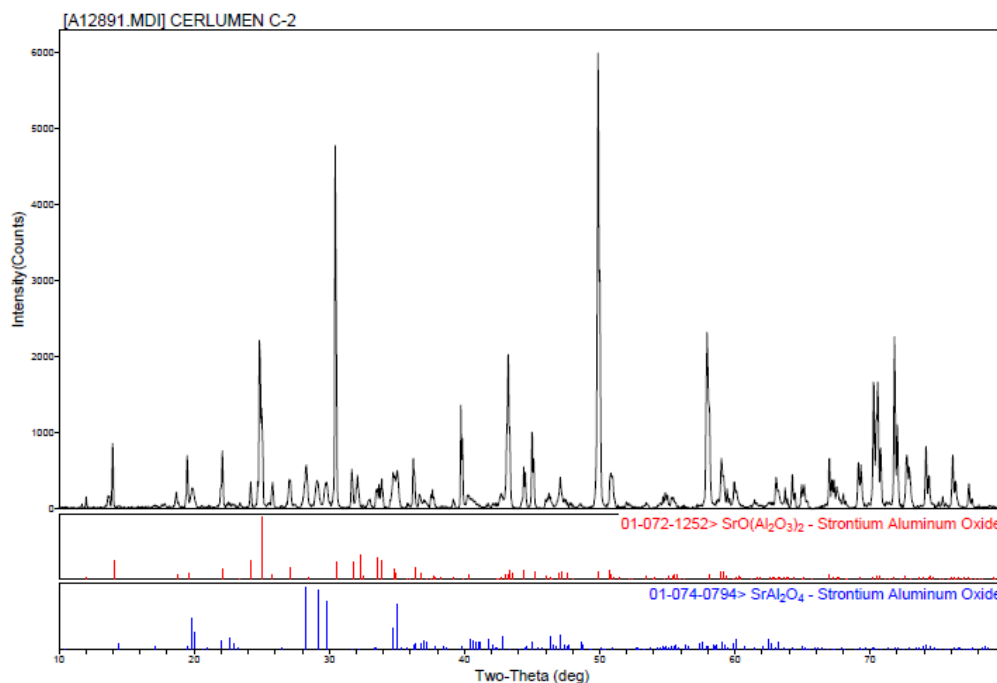


Figura 19. Patrón de DRX obtenido en la muestra C2, correspondiente a una velocidad de eje de 100 mm/h y una proporción de 60% en alúmina.

En la mayoría de los casos se observa que las líneas de difracción, estrechas y bien definidas, corresponden a fases bien cristalizadas, hallándose principalmente  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (ratio  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3=1:1$ ) tanto en los polvos iniciales como en los productos, consecuentemente con el diagrama de fases de la Figura 11. Tal como se aprecia en la comparativa de la Figura 20 (composición inicial al 60% de alúmina, a las 3 velocidades de procesamiento), se denota un marcado crecimiento a menores velocidades (caso C a 100 mm/h en Tabla 1) de ciertas líneas (particularmente a  $2\theta = 30.5^\circ$ ,  $49.5^\circ$  y  $58^\circ$ ). Éstos ángulos corresponden a determinadas orientaciones de la fase con ratio  $\text{SA}_2$ , favorecidas al ralentizar el tratamiento térmico a bajas velocidades del portamuestras, promoviendo tanto una mezcla más intensa en profundidad como una mayor reactividad en el fundido. De forma consistente a lo anterior, la formación de la fase con ratio 1:2 resulta a expensas de la fase con ratio 1:1, lo que explica la inversión en las alturas de los picos a múltiples ángulos (por ejemplo, a  $33.5^\circ$  y en los rangos  $46-48^\circ$  y  $54-56^\circ$ , entre otros).

En línea con el aumento de la reactividad inducida a velocidades de procesamiento menores, se identifica una marcada intensificación de la señal de la muestra C-2 (en rojo en la Figura 20) en el entorno y por encima de  $70^\circ$ , incluso con la presencia de desdoblamientos. Éstos pueden estar relacionados tanto por variaciones estequiométricas

menores durante el proceso de resolidificación, como por el solape parcial de las señales de las fases eutécticas presentes: SA y SA<sub>2</sub>.

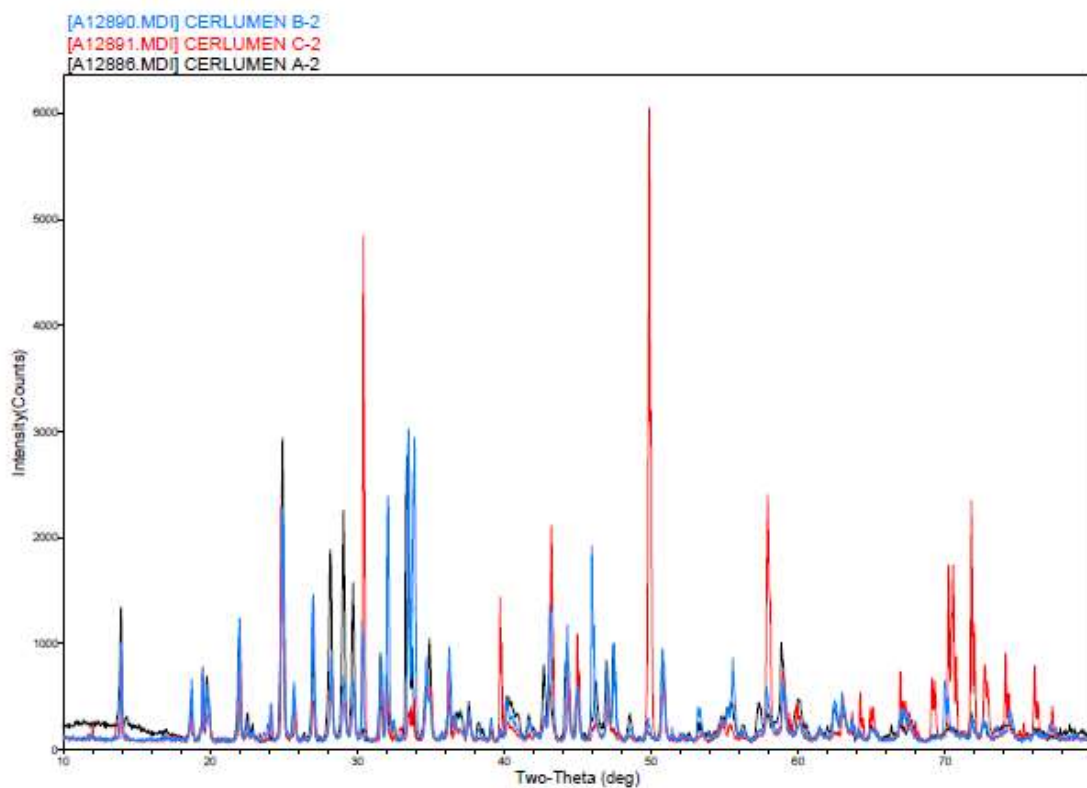


Figura 20. Patrón de DRX obtenido en la comparación de las tres muestras que contienen 60% de alúmina a tres distintas velocidades.

Cabe reseñar que la textura más homogénea y con menor porosidad de la muestra a menor velocidad (C-2, Figura 15) también contribuye a obtener una señal con líneas de difracción ligeramente más definidas, con menores ensanchamientos y fondo de ruido. Congruentemente, las mayores velocidades de procesamiento además de suponer texturas más irregulares, suponen en esencia una resolidificación más *abrupta*, favoreciendo la consolidación de distorsiones en el crecimiento cristalino en la interfase con el fundido. Éstas favorecen cambios sutiles en la orientación cristalográfica que, al acumularse, explicarían el ensanchamiento de las líneas en los patrones de difracción obtenidos para las muestras A-2 y B-2, particularmente en 40-42° y 54-56°, entre otros.

### 3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación se estudiaron las muestras procesadas utilizando un microscopio electrónico de barrido tipo FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscope (Carl Zeiss, modelo MERLIN). El objetivo de dicha caracterización es facilitar la identificación de cambios en la morfología, microestructura y composición elemental, sirviendo de base para relacionar las pautas de formación de las fases de interés, la consolidación de los diversos defectos y falta de homogeneidad, así como segregaciones o distribución de dopantes en distintas matrices.

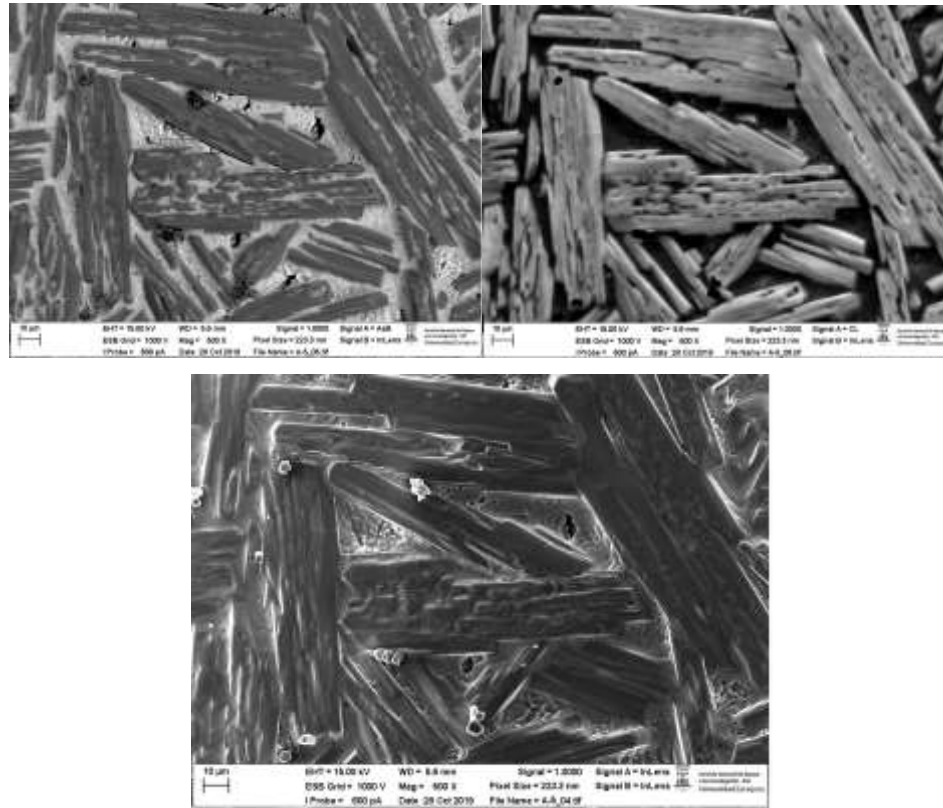
Los análisis con FESEM se realizaron sobre todas las superficies de las muestras, siguiendo tres variantes de operación, según el tipo de electrones procesados en los respectivos detectores: retrodispersados, secundarios y los inducidos por catodoluminiscencia (Servicio general de apoyo a la investigación Unizar 2001):

- Detector de electrones secundarios, modo *in Lens*: situado en el interior de la columna de electrones proyectados, procesa los electrones secundarios de baja energía y ofrece las imágenes de mayor profundidad de campo, permitiendo así analizar la topografía de regiones irregulares con mucha mayor definición que con retrodispersados.
- Detector de electrones retrodispersados, AsB: procesa flujos de electrones cuya energía guarda correlación directa con el número atómico de los elementos presentes en el área de trabajo bombardeada, pudiendo así conformar mapas de distribución cualitativa de elementos.
- Detector de catodoluminiscencia: Mediante el ajuste de la distancia de la muestra y de la energía del bombardeo electrónico es posible modular la interacción con la materia a estudio, tal que a un ángulo correcto un detector específico recoja la eventual señal correspondiente al fenómeno de catodoluminiscencia, propia de las secciones más profundas del volumen de materia excitada.

En la Figura 21 puede observarse un ejemplo comparativo de los tres tipos de señales detectadas para una misma región analizada, denotándose los evidentes cambios de composición en retrodispersados, las fases con respuesta luminiscente y la textura general de la superficie, usando así todas las posibilidades técnicas de un equipo para poder estudiar con detalle una muestra.



# Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales



**Figura 21. Micrografía de electrones retrodispersados (arriba izquierda), en cátodo-luminiscencia (arriba derecha) y en electrones secundarios in Lens (abajo) correspondiente a la muestra A-5 (86% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 700 mm/h con 500 aumentos.**

Además de los detectores señalados, capaces de ofrecer información cualitativa de interés, el microscopio empleado cuenta con un detector semicuantitativo (con una precisión del orden de las décimas de % para los elementos más pesados). Gracias a un análisis con EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), basados en otro subgrupo de electrones generados en capas más profundas que los secundarios, pero no tanto como los de catodoluminescencia, es posible evaluar la composición de forma detallada, tanto de puntos específicos, en una dimensión o en dos, conformando mapas bidimensionales muy reveladoras. En la Figura 22 se muestra un primer ejemplo de su uso, partiendo de una imagen en retrodispersados para facilitar la identificación de zonas de interés, resumiendo en la Tabla 3 los correspondientes datos semicuantitativos en % atómico.

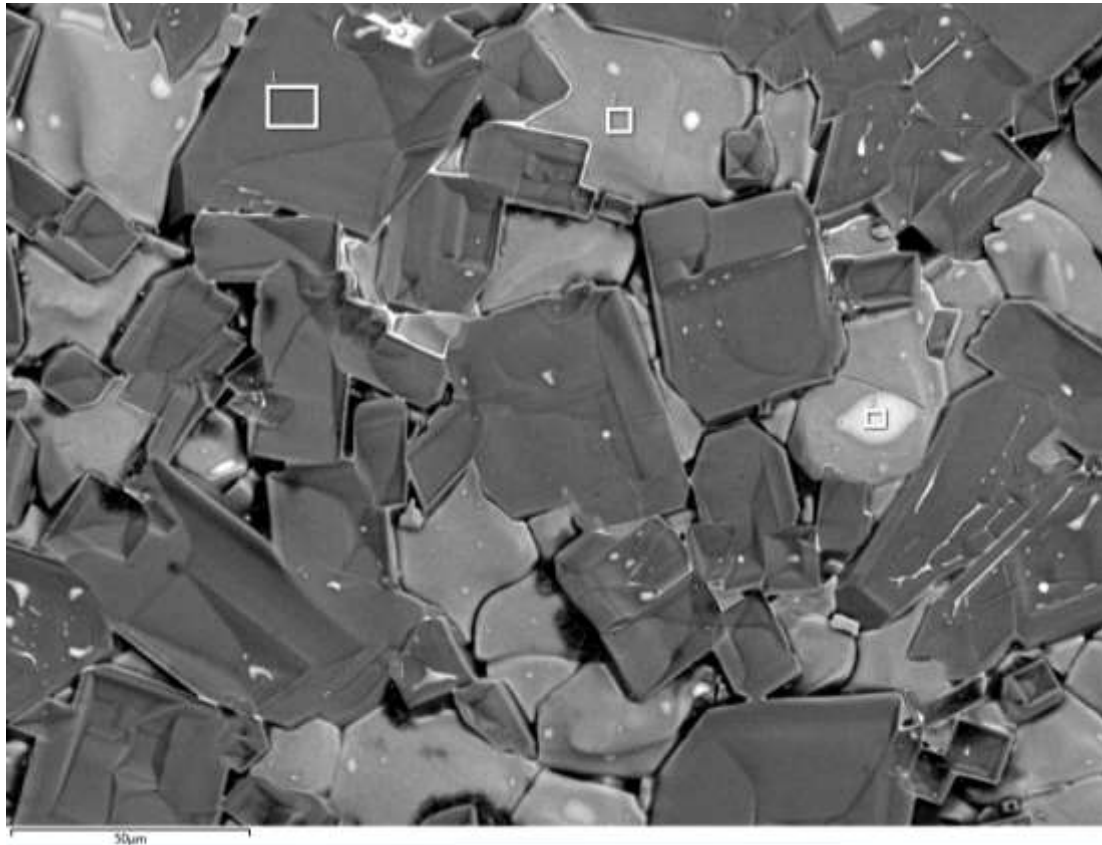


Figura 22. Micrografía de electrones secundarios in Lens correspondiente a la muestra A-2 (60 % mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 700 mm/h y 500 aumentos.

Tabla 3. Análisis de la muestra A-2 por EDS.

| %<br>atom. | O    | Al   | Sr   | Eu  | Dy  |
|------------|------|------|------|-----|-----|
| 1          | 53,7 | 37,2 | 8,9  | -   | -   |
| 2          | 57,7 | 28,4 | 13,8 | -   | -   |
| 3          | 61,1 | 26,2 | 5,7  | 2,7 | 4,1 |

De forma análoga en la Figura 23 y en la Tabla 4 se ofrecen los resultados para la muestra A-5, pudiendo comparar el efecto del cambio de la composición inicial de alúmina a la misma velocidad de procesamiento (la máxima, 700 mm/h según Tabla 1). De forma inmediata se aprecian cambios muy notorios en la morfología granular, pasando de acículas (A-5) a granos sin grandes asimetrías en sus ejes de crecimiento (A-2). Así mismo, en el interior de los granos más grandes de A-2 (p.e. a la derecha del cuadro 1 de análisis por EDS, arriba a la izquierda en la Figura 22) se llega a observar un patrón visiblemente característico de sistemas eutécticos, con sucesiones de planos con



composición propias de las fases correspondientes (en este caso, con composición inicial al 60% de alúmina, las fases con ratios 1:1 y 1:2 según el diagrama de la Figura 11).

En cuanto a la tonalidad de grises, tratándose de imágenes en retrodispersados, se muestra la distribución de las fases más ricas en Sr (más pesado que el Al). Así, en la Figura 22 los granos más claros corresponden a la fase SA, mientras que los más oscuros a SA<sub>2</sub>. Puesto que la composición inicial de A-2 es del 60% en alúmina, mayor que la del eutéctico correspondiente, la mayor presencia de granos oscuros es consistente con la conformación de una cierta fracción de SA<sub>2</sub> proeutectoide. En esta línea, en la Figura 23, correspondiente a una composición del 86% en alúmina, la mayor parte de los granos presentan una tonalidad oscura, en contraste con los espacios intergranulares de un marcado tono más claro.

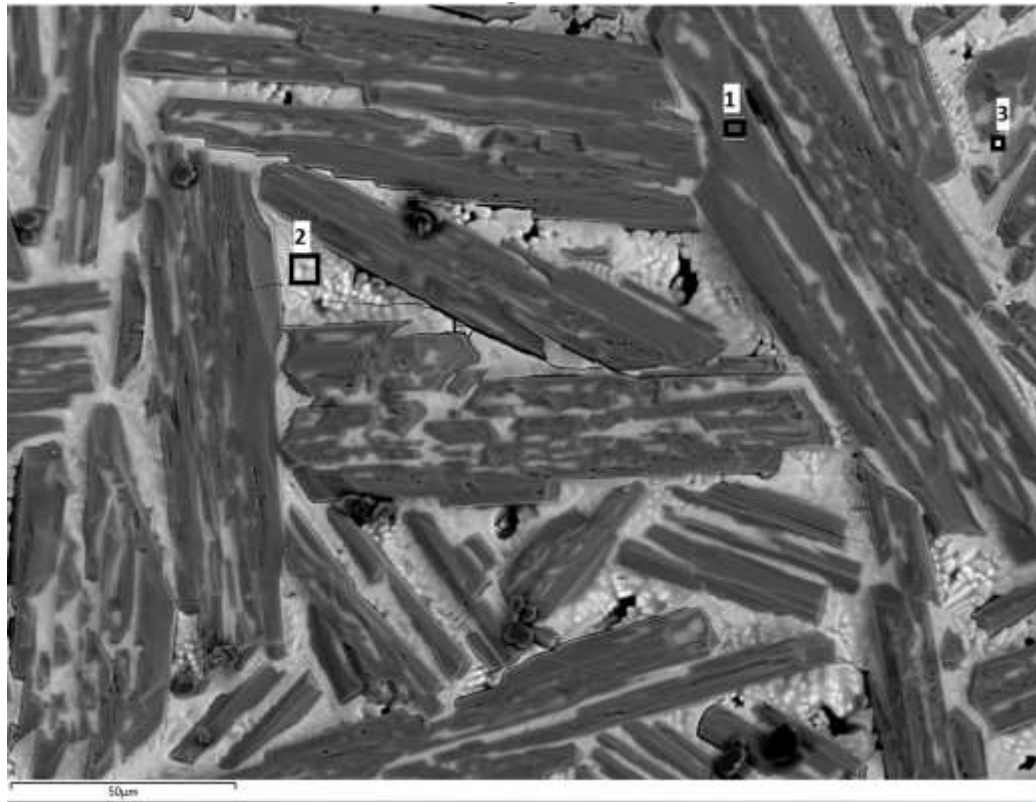


Figura 23. Micrografía de electrones retrodispersados correspondiente a la muestra A-5 (86% mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 700 mm/h y 500 aumentos.

Tabla 4. Análisis de la muestra A-5 por electrones dispersados de rayos X (EDS).

| % atom. | O    | Al   | Sr  | Eu  | Dy  |
|---------|------|------|-----|-----|-----|
| 1       | 53,3 | 41,9 | 3,7 | 0,3 | 0,8 |
| 2       | 65,9 | 23,1 | 11  |     |     |
| 3       | 59,8 | 40,2 |     |     |     |

De forma consistente, las ratios atómicas de la fase más oscura (análisis 1 en Tabla 4, Al/Sr = 11,3) son congruentes con la ratio atómica de la fase SA<sub>6</sub> (SrO-6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Al/Sr=12. Paradójicamente, se denotan áreas (punto 2 en Tabla 4) con ratio atómicas Al/Sr=2, propias de la fase SA (SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo cual es debido a una deficiente mezcla global del lecho, dada la alta velocidad de procesado. Esto explica el papel clave del grado de mezcla en cualquier proceso de síntesis.

Los análisis de EDS de la Figura 22, correspondiente a la muestra A-2 son plenamente consistentes con las ratios atómicas Al/Sr propias de las fases correspondientes, SA y SA<sub>2</sub>, siendo consistentes, al igual que en A-5, con los resultados de asignación de fases mediante difracción de rayos X.

En el rango de velocidades de procesado exploradas no se han identificado, por lo general, fases irregulares más allá de imperfecciones puntuales en el grado de mezcla y reacción debido a velocidades de procesado excesivas; no llegándose tampoco a inducir un régimen de crecimiento direccional de los granos, en el sentido del frente de avance de la resolidificación, más propio de velocidades habitualmente inferiores a 50 mm/h (Kaya et al. 2010).

Por último, en relación a la funcionalidad luminiscente, cabe destacar la importancia de la distribución de los dopantes. Tal como se puede apreciar en el punto de análisis 3 en la Figura 22, incluso a altas velocidades de procesado se desarrollan segregados intragranulares, con composiciones detectables por EDS de los dopantes Eu y Dy. Primeramente, comparando los resultados de EDS para A-2 y A-5 (Figura 22 e Figura 23, respectivamente), se aprecia que en ambos casos la ratio de los dopantes Eu/Dy es muy próxima a 0.5, hecho que concuerda con lo apuntado bibliográficamente en la Figura 8.

En segundo lugar, si bien las fases de interés identificadas por DRX no presentarían dopantes según el EDS, su señal de catodoluminiscencia (por ejemplo en la Figura 21) demuestra que los niveles de dopado necesarios para generar luminiscencia

son inferiores al nivel de detección del sensor de EDS empleado. Es más, el incremento local de la concentración de dopantes (por ejemplo como en el análisis 3 de la Tabla 3, sumando casi un 7% atómico) no se traduce en absoluto en una intensificación de la luminiscencia. Resulta en este punto clave recordar que el fenómeno luminiscente no se asocia únicamente a los dopantes aislados, sino a una determinada “atmósfera orbital” de los dopantes, directamente ligada a la matriz en la que se encuentran.

En relación con lo anterior, en la Figura 24, composición de mapas elementales por EDS de la Figura 23, se pueden apreciar con gran detalle las concentraciones de los elementos principales (Al y Sr), así como la de los dopantes. Como se puede comprobar, la distribución de los dopantes es bastante homogénea, salvo ciertas concentraciones menores en el entorno de algunos bordes de grano. Esto refuerza lo expuesto antes al respecto de que es la matriz la que condiciona el comportamiento luminiscente del sistema Sr-Al-O:Eu,Dy.

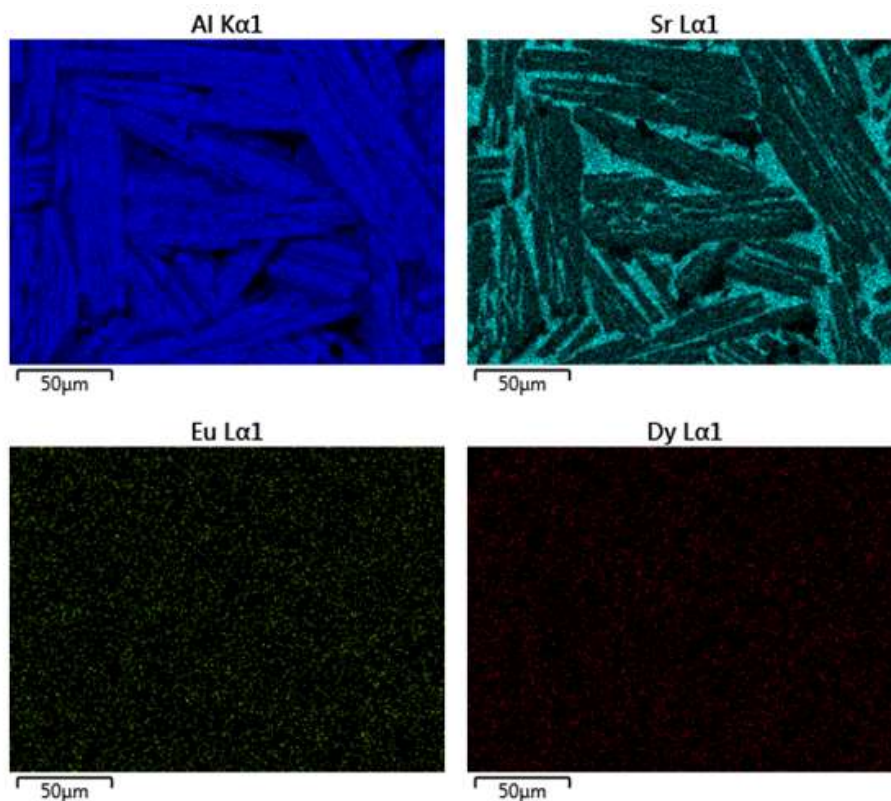


Figura 24. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra A4 (75% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y distribución en ella del Aluminio (2), Estroncio (3), Europio (4) y Disprosio (5) a 500 aumentos.

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

En contraste con todo lo anterior, la Figura 25, correspondiente a un ensayo representativo de la mínima velocidad (un séptimo de la aplicada a la muestra representada en la Figura 22), presenta marcados cambios. Al aplicar velocidades de procesamiento más lentas, el mayor tiempo de reacción facilita una mejor homogeneización composicional, reduciendo las discontinuidades microestructurales, suavizando los bordes de grano y los ángulos de contacto. El contraste con la Figura 22 es evidente, eliminándose casi por completo los espacios intergranulares.

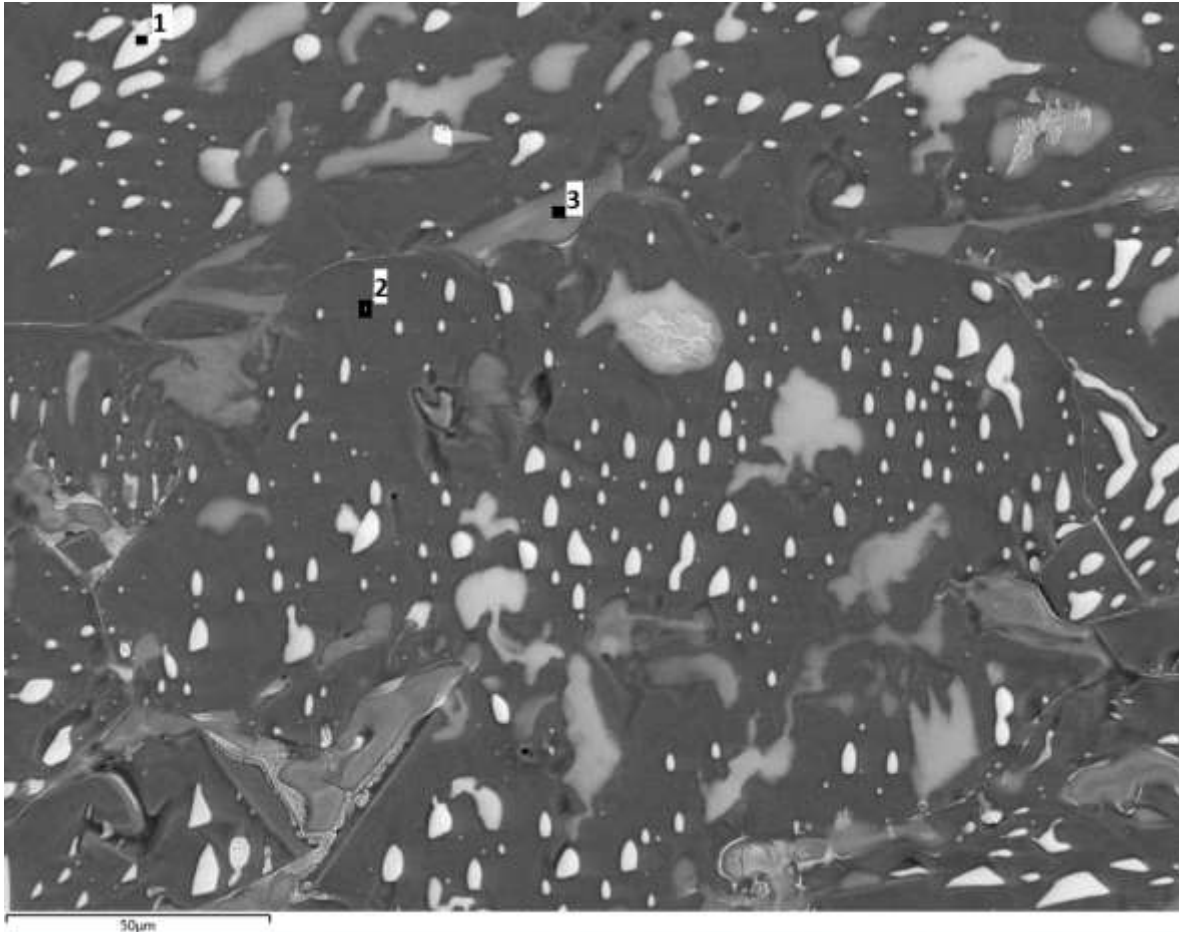


Figura 25. Micrografía de electrones retrodispersados correspondiente a la muestra C-2 60% mol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 100 mm/h y 500 aumentos.

Tabla 5. Análisis de la muestra C-2 por EDS.

| % atm. | O    | Al   | Sr   | Eu   | Dy  |
|--------|------|------|------|------|-----|
| 1      | 68,4 | 12,1 | 0,8  | 11,2 | 7,5 |
| 2      | 53,1 | 37,8 | 9,1  |      |     |
| 3      | 54,9 | 29,6 | 15,5 |      |     |

Resulta clara la conformación de fases con un mayor gradiente de tonalidades de gris, ligado tanto a la concentración local de Sr como a las tierras raras. Es notable la diversidad morfológica y de distribución de la fase SA (análisis 3 en Tabla 5), pasando a coincidir granos pequeños, asimilables a segregados intragranulares, de bordes suaves y perfiles sinuosos, con desarrollos intergranulares al SA<sub>2</sub>, resaltando sus bordes de grano al presentar mayor concentración relativa de Sr. De forma similar, la mayor difusión de los dopantes promueve una densificación de las distribuciones de segregados, ricos en Eu y Dy (pobres en Sr, análisis 1 en Tabla 5), hasta incluso alcanzar concentraciones del orden del 20% atómico (análisis 1 en Tabla 5).

En definitiva, el cambio a menores velocidades de procesado habilita una reactividad más extensa, generando una matriz muy compleja de granos y segregados. Al ir modificando la composición inicial de las mezclas, se repiten los patrones de cambio identificados y, particularmente, la evidencia de que las fases estudiadas del sistema Sr-Al-O con señal catodoluminiscente precisan concentraciones de dopante muy bajas.

Cierto es que las 15 variantes analizadas (3 velocidades x 5 composiciones) requieren una evaluación comparativa más detallada. En perspectiva está en primer lugar optimizar la reactividad tal que una fracción creciente de fases luminiscentes amplíe la funcionalidad de la capa en intensidad y persistencia. Posteriormente, se extenderá la evaluación para integrar la capa funcional a sustratos cerámicos, tal que las fases inducidas en la interfase no malogren el rendimiento lumínico de la capa.

Con esta perspectiva, a continuación se incluye una evaluación de la temperatura de las muestras durante su procesado láser. Cabe recordar que el diagrama de fases mostrado en la Figura 11 corresponde a condiciones de equilibrio (asumiendo mezcla perfecta) y que además las líneas de liquidus en la región con mayor % de alúmina no están del todo bien estudiadas. Considerando que las condiciones de procesado láser inducen una reactividad tan rápida como compleja, el diagrama “estático” deja de tener validez absoluta como referencia para evaluar la temperatura con el objetivo de fundir por completo las capas, maximizando su reactividad.

Por ello se hace preciso empezar a recrear un diagrama de fases “dinámico”, capaz de acotar los rangos de estabilidad de las fases a distintas velocidades de procesado, relacionándolas con la temperatura. Mediante la medición de la temperatura, correlacionada con la identificación cualitativa y cuantitativa de fases, es posible conformar un primer método de control de la producción, clave a la hora de procesar

recubrimientos en muestras con tamaños cada vez mayores y con sustratos de diversa composición.

### 3.6. Mediciones de temperatura

Con el fin de estudiar la síntesis in situ de recubrimientos luminiscentes sobre sustratos de interés comercial (caso de los porcelánicos) se realizaron mediciones de temperatura durante la fusión por barrido láser de las 15 muestras procesadas, con diferentes adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes velocidades de desplazamiento de la muestra.

Estas temperaturas fueron obtenidas con un pirómetro modelo PYROSPOT DSRF11 N, con resolución temporal en el rango de los 20 ms. A la distancia focal de 180 mm, el spot del pirómetro tiene un diámetro de unos 8 mm, permitiendo evaluar in-situ el desarrollo y la estabilidad térmica del pool de fusión. En este sentido, con el pirómetro es posible evaluar hasta las oscilaciones de temperatura que se dan al cambiar el régimen de entrada y salida de materia del pool de fundido, íntimamente ligada a la continuidad de la capa resultante.

La pirometría sistematizada, tal como se avanzó antes, tiene interés para el control de calidad integrado en un proceso industrial, garantizando la correcta temperatura de reacción. Ésta se toma del valor medio correspondiente a la “meseta”, puesto que los valores iniciales y finales están afectados por los bordes del lecho de muestra y el contacto con el crisol de aluminio (de alta reflectividad a la longitud de onda del láser de  $\text{CO}_2$ , pero con una conductividad calorífica elevada). En último término se planea diseñar capas intermedias o de enlace entre el sustrato y la capa funcional exterior, actuando a modo de amortiguador o buffer frente a la reactividad del Si en el sistema Sr-Al-O, preservando la compatibilidad entre la fase fosforescente de alta eficiencia y los sustratos cerámicos empleados.

En la Figura 26, Figura 28 e Figura 30 se muestran los registros de temperatura del pirómetro para las muestras preparadas a las tres velocidades de avance diferentes (100, 400 y 700 mm/h). Correspondientemente se incluyen en las Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8 los rangos de temperatura y los valores medios medidos, mientras que en las Figura 27, Figura 29 e Figura 31 se relacionan las temperaturas medias medidas con el diagrama de fases.



## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

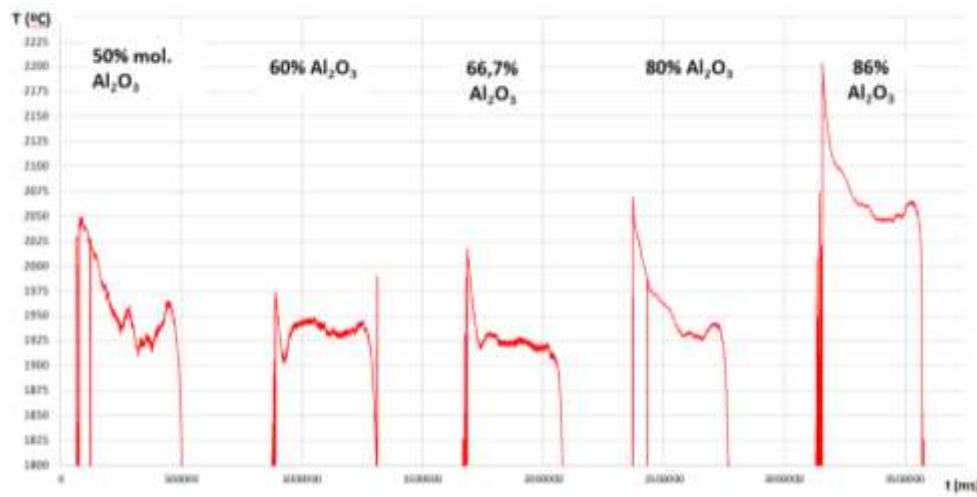


Figura 26. Mediciones de temperatura durante la LLS a una velocidad de desplazamiento de 100 mm/h para las cinco composiciones de SrO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiadas en la Figura 11.

Tabla 6. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 100 mm/h.

| % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 50   | 60   | 66,7 | 80   | 86   |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| T max. (°C)                      | 2050 | 1987 | 2020 | 2070 | 2213 |
| T min. (°C)                      | 1910 | 1912 | 1910 | 1925 | 2042 |
| Δ T (°C)                         | 140  | 75   | 110  | 145  | 171  |
| T media (°C)                     | 1965 | 1935 | 1930 | 1970 | 2075 |

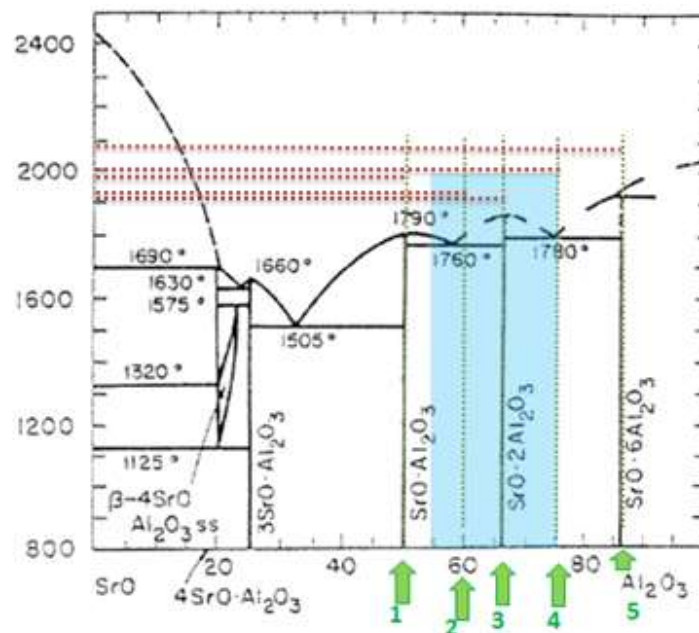


Figura 27. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 100 mm/h.

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

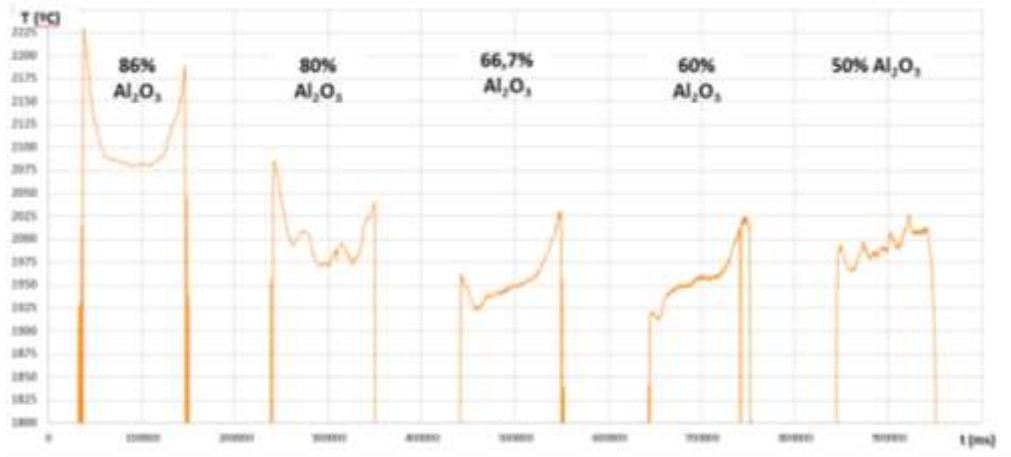


Figura 28. Mediciones de temperatura durante la LLS a una velocidad de desplazamiento de 400 mm/h para las cinco composiciones de SrO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiadas en la Figura 11.

Tabla 7. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 400 mm/h.

| % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 50   | 60   | 66,7 | 80   | 86   |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| T max. (°C)                      | 2030 | 2025 | 2030 | 2088 | 2230 |
| T min. (°C)                      | 1965 | 1912 | 1920 | 1970 | 2080 |
| Δ T (°C)                         | 60   | 113  | 110  | 118  | 118  |
| T media (°C)                     | 1985 | 1965 | 1955 | 1990 | 2090 |

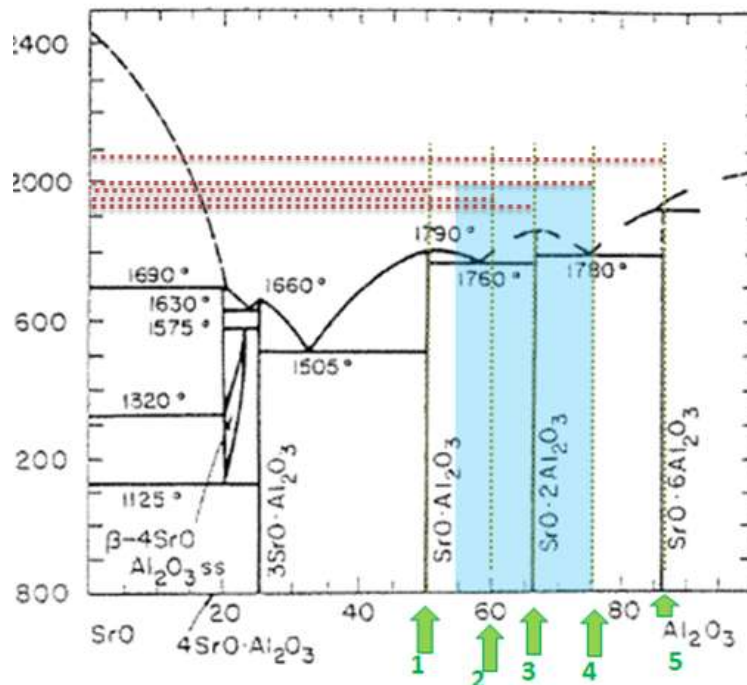


Figura 29. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 400 mm/h.



## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales

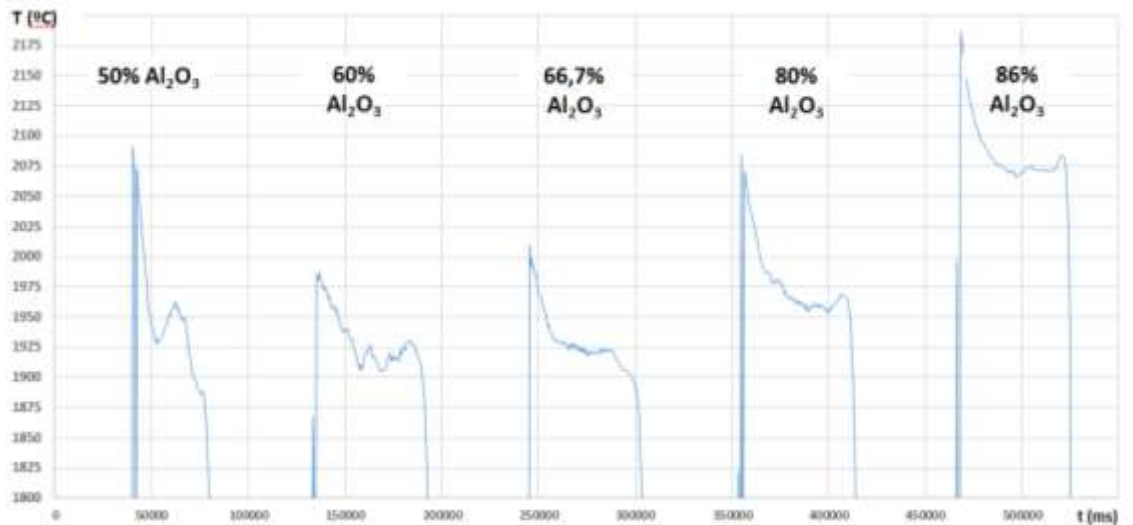


Figura 30. Mediciones de temperatura durante la LLS a una velocidad de desplazamiento de 700 mm/h para las cinco composiciones de SrO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiadas en la Figura 11.

Tabla 8. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 700 mm/h.

| % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 50   | 60   | 66,7 | 80   | 86   |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| T max. (°C)                      | 2090 | 1987 | 2020 | 2070 | 2188 |
| T min. (°C)                      | 1888 | 1912 | 1915 | 1960 | 2070 |
| Δ T (°C)                         | 102  | 75   | 105  | 110  | 118  |
| T media (°C)                     | 1925 | 1940 | 1920 | 1975 | 2090 |

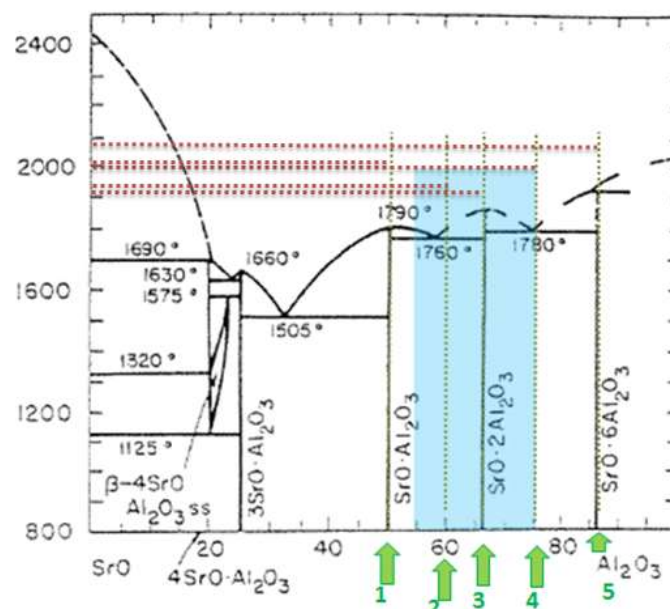


Figura 31. Comparativa de las temperaturas medias en el diagrama de fases para una velocidad de 700 mm/h.

A la vista de las oscilaciones registradas y de los patrones de cambio a distintas velocidades de procesado, se pudo comprobar que la medición de temperatura con el pirómetro presenta cierta complejidad. El ángulo de incidencia del haz infrarrojo del pirómetro en relación a la superficie del lecho en el crisol condiciona la medida obtenida, lo que se suma a la interferencia del plasma local, en la interfase irradiada directamente con el láser de CO<sub>2</sub>, sobre el haz de vuelta al sensor pirométrico.

Los valores registrados para las 3 velocidades de procesado a cada composición inicial no presentan un patrón claro, obteniéndose en los tres casos valores muy similares entre sí. Las fuentes de incertidumbre apuntadas condicionan la interpretación de resultados, si bien en todos los casos se registrarían temperaturas superiores a las encontradas en bibliografía para la línea de liquidus. Esto es cuanto menos el mínimo exigible para garantizar la reactividad esperada, teniendo en cuenta las temperaturas de fusión de los precursores (Nordberg et al. 2001): 2072 °C para la alúmina y del orden de los 1800 °C para la fase SA, SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, e inferior para la fase S<sub>4</sub>A<sub>7</sub> (Figura 6), identificada por DRX en la muestra original de polvo comercial (Figura 16).

## 4. Cerámicas funcionales

Una vez que se ha demostrado que el aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio es estable a la fusión en la atmósfera y procesable mediante la tecnología Laser Line Scan, el siguiente paso del proyecto es hacerlo compatible con sustratos cerámicos comunes. El pigmento fotoluminiscente debe ser compatible con dichos sustratos, al menos desde el punto de vista físico-químico (interdifusión) y termomecánico. Para ello, ya se han iniciado estudios sobre el procesamiento por láser del compuesto estequiométrico ideal (SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy) cuando se deposita sobre un sustrato porcelánico de alto valor comercial.

Estos últimos contienen aluminosilicatos y SiO<sub>2</sub> como componentes importantes que podrían reaccionar con el aluminato para producir silicatos amorfos que contienen Sr y que romperían la estructura fotoluminiscente original. La deposición directa del pigmento fotoluminiscente sobre las superficies de las baldosas de porcelánico no produce un recubrimiento luminiscente, ya que la reacción con el sustrato resulta perjudicial al interferir el Si difundido en la matriz de Sr-Al-O.

Se ha empezado a estudiar el equilibrio de fases que se encuentra en el sistema SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para alcanzar la compatibilidad química necesaria que se requiere para lograr

un recubrimiento efectivo fotoluminiscente de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy en el porcelánico. La difusión cruzada y la reactividad de los componentes del recubrimiento y del sustrato durante el tratamiento láser pueden alterar la funcionalidad luminiscente de la capa exterior. Para hacer frente a esto, se está probando una secuencia escalonada de capa funcional, utilizando alúmina como capa de enlace, que actúa como barrera de difusión o *buffer layer* contra el  $\text{SiO}_2$ . En la Figura 32 se muestra el diagrama de fases ternario asociado a la interacción del  $\text{SiO}_2$  con SrO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , evidenciándose la gran complejidad inherente a su interacción.

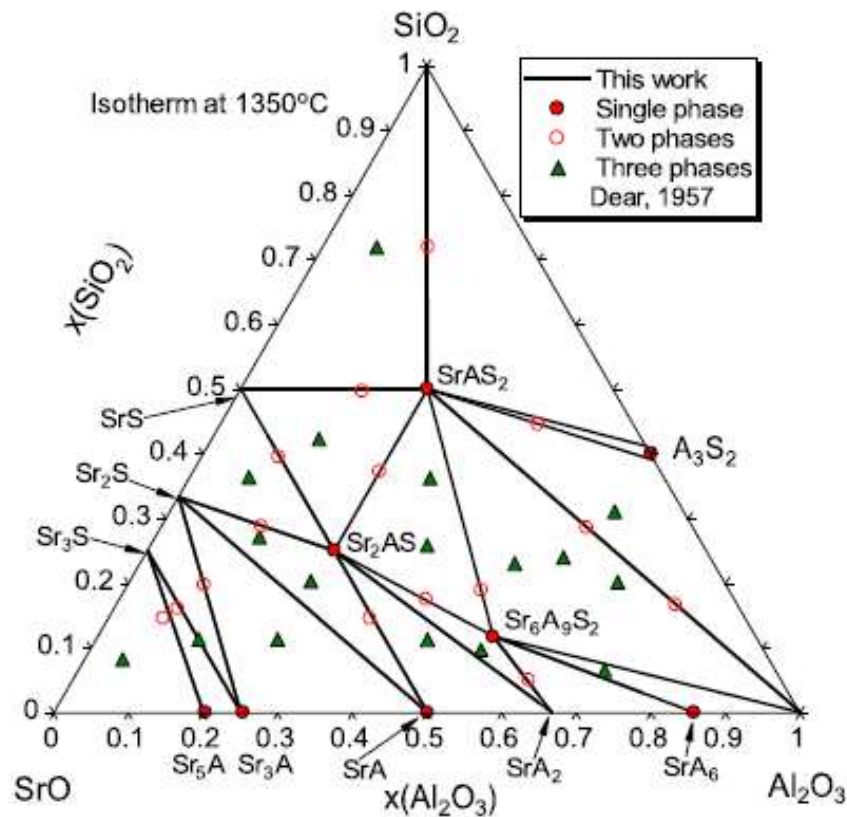


Figura 32. Sección isotérmica del sistema  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  a 1350 °C (C. Zhang et al. 2010)

## Síntesis láser de sistemas inorgánicos luminiscentes para el desarrollo de cerámicas funcionales



Figura 33. Fotografías de la primera etapa de aplicación de recubrimientos luminiscentes sobre sustratos de porcelana, previo tratamiento con el láser de CO<sub>2</sub>.



Figura 34. Fotografías de la primera etapa de aplicación de recubrimientos luminiscentes sobre sustratos de porcelana, tratados con láser de CO<sub>2</sub> con tratamientos de aumento de la potencia térmica.

El patrón de operación en Laser Line Scanning ofrece los medios para garantizar la correcta dosificación de energía temporal y espacial requerida para diseñar y construir un sistema multicapa minimizando defectos y gradientes composicionales y termomecánicos, alargando en último término la durabilidad del conjunto. En la Figura 33 se muestran ejemplos de los primeros recubrimientos multicapa aplicados sobre soportes de porcelana de 10x10 cm<sup>2</sup>.

Las muestras han sido irradiadas con láser en modo LLS en un horno láser (tecnología patentada por el Grupo del Prof. de la Fuente (Estepa and De la Fuente 2009)), contribuyendo así a suavizar los gradientes térmicos en el sustrato. Se está estudiando en profundidad la interacción para conseguir finalmente un acabado más pulido, clave para alcanzar los estándares de calidad industriales. Las dos fotografías superiores corresponden a muestras que aparecen esencialmente sinterizadas, mientras que la fotografía inferior corresponde a una muestra donde la compatibilidad con el sustrato es irregular y es debido al efecto de la tensión superficial en el fundido, tendiendo a retraerse antes de expandirse y cubrir homogéneamente la pieza.

Los esfuerzos actuales se orientan a la optimización del recubrimiento y de los procesos de LLS, de modo que la fusión tenga lugar tanto la capa de enlace como la funcional, bien secuencialmente o en una etapa. Esto le daría un acabado satisfactorio, similar al de un esmalte, y protegería su fotoluminiscencia al tener una capa de enlace que actúa como barrera difusional con la porcelana.

Por lo tanto, este proyecto supone un punto de partida para el desarrollo de cerámicas funcionales, su productividad y versatilidad, implementando los métodos utilizados y optimizando la caracterización para conseguir unos resultados finales adecuados.

## 5. Trabajos futuros

Para preservar la integridad y funcionalidad del revestimiento luminiscente de un sustrato es necesario abordar aspectos clave, tales como la termomecánica y termoquímica.

En el primer caso, es crucial garantizar una transición suave entre un determinado sustrato y su recubrimiento, reajustando para ello los parámetros operativos del tratamiento térmico y la composición de las capas. En este último sentido, se seguirá

evaluando el desarrollo de mezclas de forma que se logre optimizar una morfología y composición adecuadas para la funcionalidad proyectada.

En el segundo caso, la difusión cruzada y la reactividad de los componentes constitutivos del recubrimiento y del sustrato (en particular el  $\text{SiO}_2$ ) durante el tratamiento láser pueden alterar la funcionalidad luminiscente de la capa exterior resultante. Para hacer frente a esto, se ha de disponer de una capa intermedia de enlace, a modo de capa de sacrificio, que amortigüe el efecto de la interacción con el sustrato durante el tratamiento térmico.

Los principales resultados disponibles, relacionados con el procesado láser de este material, están contenidos en una Tesis Doctoral previa realizada en el grupo de investigación del Prof. de la Fuente en el ICMA hace varios años. La autora fue la Dra. Raquel Aroz, que es también la primera autora de la publicación derivada de dicho trabajo de tesis (Aroz Palacios 2011). La experiencia adicional del grupo del Prof. de la Fuente ha sido adquirida a través de años trabajo, incluida la colaboración con IMPLASER S.L., una PYME industrial que comercializa productos luminiscentes basados en este compuesto y a nivel internacional. Ésta fabrica señales de seguridad y emergencia que se exponen en las estaciones de metro europeas, túneles de tráfico y edificios, en particular, para la evacuación en caso de baja visibilidad debido a la oscuridad o al humo del fuego. Un objetivo importante del proyecto en el que se encuadra este TFG, en colaboración con el Laboratorio Estatal Clave de Nueva Cerámica y Procesamiento Fino (Universidad de Tsinghua, China) es lograr avances científicos y técnicos relevantes en el campo, combinando el know-how de ambas instituciones, la Universidad de Tshinghua y el ICMA (CSIC-Univ. Zaragoza).

Una de las posibles modificaciones sería el cambio en los dopantes, estudiando la sustitución o adición de otra tierra rara. Por un lado se cuenta con la comparación de la luminiscencia para diferentes codopantes (Figura 7), siendo el Dy el mejor candidato. Por otro lado, en la tesis Doctoral de Raquel Aroz se señalaba que las muestras que contenían el ión iterbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) como tercer dopante para el sistema  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  mejoraba en la intensidad y la persistencia de la luminiscencia (Aroz Palacios 2011). Por ello estas modificaciones serán estudiadas en próximos avances buscando así maximizar el rendimiento funcional de las capas integradas.

## 6. Conclusiones

Las principales conclusiones extraídas de la investigación anterior pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. La fusión inducida por láser de  $\text{CO}_2$  resulta un proceso de síntesis estable, en el que no se observan pérdidas de material por evaporación, por lo que los procesos de obtención inducidos por fusión láser resultan ideales para el procesamiento de monolitos dopados de geometría plana de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  y de sus correspondientes recubrimientos sobre sustratos cerámicos comerciales, en los que se puede ejercer un buen control dimensional y térmico.
2. Para diseñar las capas de enlace marcando un espesor determinado, se han sintetizado las fases eutécticas correspondientes a distintas composiciones iniciales. Esta síntesis se ha logrado de manera satisfactoria generando cambios microestructurales consistentes en función de la velocidad y de la composición inicial. A partir de la caracterización microestructural de los materiales obtenidos, se ha validado un método de síntesis basado en la fusión de los reactivos utilizando un pool de fundido como microreactor, con flujos de materia y calor modulables para conseguir controlar la distribución de productos y maximizar la fracción de fases con luminiscencia y su crecimiento durante el proceso de enfriamiento. Los productos así obtenidos demuestran unas características fosforescentes similares a las óptimas en productos comerciales de señalética.
3. Las capas obtenidas no son homogéneas en todas las composiciones, dado que se observan defectos como poros y grietas en los productos solidificados, debido a los elevados gradientes de temperatura en el entorno de la interfase de solidificación y al enfriamiento brusco de la muestra. Este fenómeno es más intenso conforme aumenta el contenido de alúmina, asociado a una mayor temperatura de fusión, pudiendo ser evitado realizando el proceso en un horno láser. Por lo tanto, la técnica resultaría muy prometedora para las aplicaciones contempladas dentro del Proyecto en el que se engloba este TFG, orientado a la industria cerámica.
4. En relación al proceso de pirometría, se ha determinado la presencia de oscilaciones de temperatura asociadas al calentamiento láser, una primicia en este tipo de medidas que generalmente se realizan en hornos y con termopares que sólo captan temperaturas promedio. Estas oscilaciones aparecen por la oscilación

física de la parte más caliente del fundido, en la zona de incidencia láser, y permiten monitorizar el proceso para mantener condiciones óptimas de procesado. Así mismo, abren la puerta al desarrollo de un método de monitorización rápida para procesos cerámicos industriales.

## 7. Bibliografía

- Aitasalo, T. et al. 2004. "Low Temperature Thermoluminescence Properties of Eu<sup>2+</sup> and R<sup>3+</sup> Doped CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>." *Journal of Alloys and Compounds* 380(1-2 SPEC. ISS.): 4–8.
- Aroz Palacios, Raquel. 2011. "Photoluminiscent Materials Synthesis by Laser Technology." *Ph.D Thesis. CSIC-University of Zaragoza*.
- Aroz, Raquel et al. 2012. "Laser Synthesis and Luminescence Properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Phosphors." *Journal of the European Ceramic Society* 32(16): 4363–69.
- Bakali, J. et al. 2004. "Structural and Microstructural Characterisation of Refractory Oxides Synthesised by Laser." *Key Engineering Materials* 264–268(I): 317–20.
- Chen, I. Cherng, and Teng Ming Chen. 2001. "Sol-Gel Synthesis and the Effect of Boron Addition on the Phosphorescent Properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Phosphors." *Journal of Materials Research* 16(3): 644–51.
- Clabau, Frédéric et al. 2007. "On the Phosphorescence Mechanism in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> and Its Codoped Derivatives." *Solid State Sciences* 9(7): 608–12.
- Dotsenko, A V, L B Glebov, and V A Tsekhomsky. 2004. CRC press *INORGANIC PHOSPHORS Physics and Chemistry of Photochromic Glasses*.
- Douy, André, and Mickaël Capron. 2002. "Strontium Dialuminate SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Synthesis and Stability." *J. Am. Ceram. Soc* 40(187314): 3036–40.
- Dutczak, D., T. Jüstel, C. Ronda, and A. Meijerink. 2015. "Eu<sup>2+</sup> Luminescence in Strontium Aluminates." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(23): 15236–49.
- Escribano, Purificación et al. 2005. "Low-Temperature Synthesis of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by a Modified Sol-Gel Route: DRX and Raman Characterization." *Journal of Solid State Chemistry* 178(6): 1978–87.
- Escudero Ballesteros, Luis. 2018. "Principios De Fluorescencia." : 1–20.
- Estepa, L. C., and Germán F. De la Fuente. 2009. "CONTINUOUS FURNACE WITH COUPLED LASER FOR THE SURFACE TREATMENT OF MATERIALS." *Patent Application US 2009 / 0054545 A1* 1(19).
- De Francisco, I. et al. 2011. "In-Situ Laser Synthesis of Rare Earth Aluminate Coatings in the System Ln-Al-O (Ln = Y, Gd)." *Solid State Sciences* 13(9): 1813–19.
- G. Blasse, B. C. Grabmaier. 1994. 2 Springer-Verlag *Luminescent Materials*.
- García, Andrea. 2015. *Determinación De Rendimientos Cuánticos De Fluorescencia Por Métodos Indirectos*.
- González Pérez, Claudio. 2002. "Metodos Luminiscentes." : 2–30.
- Gurauskis, J., V. Lennikov, G. F. de la Fuente, and R. I. Merino. 2011. "Laser-Assisted,



- Crack-Free Surface Melting of Large Eutectic Ceramic Bodies." *Journal of the European Ceramic Society* 31(7): 1251–56.
- Gutiérrez Mora, F., A. Domínguez Rodríguez, V. V. Lennikov, and G. F. De La Fuente. 2010. "Influence of Thermal Effects Produced by Laser Treatment on the Tribological Behavior of Porcelain Ceramic Tiles." *Key Engineering Materials* 423: 41–46.
- Hernández Campo, Ignacio. 2006. "Nuevos Fenómenos Fotoluminiscentes Inducidos a Alta Presión En Materiales de  $Mn^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ ."
- Inan Akmeahmet, Guliz et al. 2016. "Structure and Luminescence in Long Persistence Eu, Dy, and B Codoped Strontium Aluminate Phosphors: The Boron Effect." *Journal of the American Ceramic Society* 99(6): 2175–80.
- Jung, Kyeong Youl, Hyun Woo Lee, and Ha Kyun Jung. 2006. "Luminescent Properties of (Sr, Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,B<sup>3+</sup> Particles as a Potential Green Phosphor for UV LEDs." *Chemistry of Materials* 18(9): 2249–55.
- Katsumata, T. et al. 1999. "Growth and Characteristics of Long Duration Phosphor Crystals." *Journal of Crystal Growth* 198–199(PART I): 869–71.
- Kaya, Selvin Yesilay, Bekir Karasu, Guray Kaya, and Erkul Karacaoğlu. 2010. "Influences of Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> Contents on the Properties of Long Afterglow Strontium Aluminate Phosphors." *Advances in Science and Technology* 62(January): 88–94.
- Lakowicz, Joseph R. 2008. "Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition." *Journal of Biomedical Optics* 13(2): 029901.
- Lakshminarasimhan, N., and U. V. Varadaraju. 2008. "Luminescence and Afterglow in Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, RE<sup>3+</sup> [RE = Ce, Nd, Sm and Dy] Phosphors-Role of Co-Dopants in Search for Afterglow." *Materials Research Bulletin* 43(11): 2946–53.
- Larrea, A., G. F. De la Fuente, R. I. Merino, and V. M. Orera. 2002. "ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Eutectic Plates Produced by Laser Zone Melting." *Journal of the European Ceramic Society* 22(2): 191–98.
- Lennikov, V. V. et al. 2007. "In Situ Synthesis of Composite MTiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings via Laser Zone Melting." *Solid State Sciences* 9(5): 404–9.
- Lin, Yuanhua. 2001. "Preparation of Long-Afterglow Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>-Based Luminescent Material and Its Optical Properties." (October): 14–18.
- Matsuzawa, T, Y Aoki, N Takeuchi, and Y Murayama. 1996. "A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>." 143(5): 4–7.
- Mishra, S.B. et al. 2010. "Strontium AluminatePolymer Composites Morphology, Luminescent Properties, and Durability." *Journal of Applied Polymer Science* 116(5): 2658–67.
- Nordberg, Gunnar et al. 2001. "Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad." *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*: 1–76.
- Palilla, Frank C., Albert K. Levine, and Maija R. Tomkus. 1968. "Fluorescent Properties of Alkaline Earth Aluminates of the Type MAI[Sub 2]O[Sub 4] Activated by Divalent Europium." *Journal of The Electrochemical Society* 115(6): 642.
- Peng, Tianyou et al. 2004. "Combustion Synthesis and Photoluminescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy Phosphor Nanoparticles." *Materials Letters* 58(3–4): 352–56.
- Rojas-Hernandez, Rocío Estefanía et al. 2016. "The Impact of the Synthesis Conditions on SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy Formation for a Persistent Afterglow." *Materials and Design* 108:

- 354–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.112>.
- Rojas-Hernandez, Rocío Estefanía, Fernando Rubio-Marcos, Aida Serrano, et al. 2018. “Unveiling the Role of the Hexagonal Polymorph on SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Based Phosphors.” *RSC Advances* 8(51): 28918–27.
- Rojas-Hernandez, Rocío Estefanía, Fernando Rubio-Marcos, Miguel Ángel Rodríguez, and José Francisco Fernandez. 2018. “Long Lasting Phosphors: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy as the Most Studied Material.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81(June 2017): 2759–70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.081>.
- Sánchez-Benítez, J et al. 2003. “Long-Lasting Phosphorescent Pigments of the Type SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, R<sup>3+</sup> (R = Dy, Nd) Synthesized by the Sol-Gel Method.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26(1–3): 989–92.
- Santos Barahona, Héctor. 2018. “Modificación Superficial Por Láser de Recubrimientos Protectores de Al Sobre Acero.” *Ph.D Thesis. Universidad complutense de Madrid*: 225.
- Servicio general de apoyo a la investigación Unizar. 2001. “Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales.” : 1–4.
- Skoog, Douglas A. 2001. “Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman - Principios de Análisis Instrumental (5ed, McGrawHill).Pdf.” : 1–856.
- Steen, W. M., Mazumder, J. 2010. Intelligent Energy Field Manufacturing: Interdisciplinary Process Innovations *Laser Material Processing*.
- Swart, H. C. 2004. “A Review on ZnS Phosphor Degradation.” *Physica Status Solidi C: Conferences* 1(9): 2354–59.
- Weber, Editor-in-chief Marvin J, A V Dotsenko, L B Glebov, and V A Tsekhomsky. 2003. 40 Choice Reviews Online *Handbook of Optical Materials*.
- Wu, Suli, Shufen Zhang, and Jinzong Yang. 2007. “Influence of Microwave Process on Photoluminescence of Europium-Doped Strontium Aluminate Phosphor Prepared by a Novel Sol-Gel-Microwave Process.” *Materials Chemistry and Physics* 102(1): 80–85.
- Yeilay Kaya, Selvin, Erkul Karacaoglu, and Bekir Karasu. 2012. “Effect of Al/Sr Ratio on the Luminescence Properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Phosphors.” *Ceramics International* 38(5): 3701–6.
- Zhang, C., F. Zhang, W. S. Cao, and Y. A. Chang. 2010. “Thermodynamic Modeling of the Al-Si-Sr-O Quaternary System.” *Intermetallics* 18(8): 1419–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.01.032>.
- Zhang, Ruixi, Gaoyi Han, Liwei Zhang, and Binsheng Yang. 2009. “Gel Combustion Synthesis and Luminescence Properties of Nanoparticles of Monoclinic SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>.” *Materials Chemistry and Physics* 113(1): 255–59.

## 8. Índice figuras

- Figura 1. Diagrama de Jablonski con estado fundamental singlete, estado excitado singlete y estado excitado triplete..... 5
- Figura 2. Curva de la intensidad frente al tiempo para diferentes dopantes del SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Lakshminarasimhan and Varadaraju 2008)..... 8

|   |    |
|---|----|
| Figura 3. Representaciones esquemáticas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : (a) Polimorfo hexagonal $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . (b) Polimorfo monoclinico $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ (Rojas-Hernandez, Rubio-Marcos, Rodriguez, et al. 2018) ..   | 9  |
| Figura 4. Esquema del aleado superficial inducido con láser.....  | 10 |
| Figura 5. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ (Douy and Capron 2002) .....  | 12 |
| Figura 6. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo 55-77 %mol $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Douy and Capron 2002) .....   | 13 |
| Figura 7. Relación de la intensidad y la temperatura en función de los dopantes (Clabau et al. 2007). .....   | 14 |
| Figura 8. Caída de la luminiscencia (milicandelas*metro <sup>2</sup> ) con el tiempo (minutos) en relación a Eu/Dy (Lin 2001). .....  | 15 |
| Figura 9. Dibujo esquemático que muestra el aparato utilizado para la fusión por Barrido Láser en Línea-(Laser Line Scanning (LLS)) del polvo de pigmento fosforescente $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu,Dy. El movimiento del barrido en línea del haz láser se combina con el desplazamiento de la muestra en la dirección ortogonal..... | 18 |
| Figura 10. Comparación entre el barrido de haz y el barrido lineal.....   | 19 |
| Figura 11. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema $\text{SrO-Al}_2\text{O}_4$ .....  | 21 |
| Figura 12. Resultado general de los tratamientos térmicos con el láser de $\text{CO}_2$ para las tres velocidades. ....   | 22 |
| Figura 13. Muestras del experimento A, con 5 ratios de mezcla inicial, vistas al microscopio óptico a 80 aumentos.....  | 23 |
| Figura 14. Muestras del experimento a una velocidad de 400 mm/h (Tabla 2) vistas al microscopio óptico a 80 aumentos. ....  | 24 |
| Figura 15. Muestras del experimento C vistas al microscopio óptico a 80 aumentos.....   | 25 |
| Figura 16. Patrón de DRX obtenido en la muestra de pigmento comercial G093 proporcionada por IMPLASER y con las características especificadas en el Anexo I. ....   | 26 |
| Figura 17. Patrón de DRX obtenido en la muestra A2, correspondiente a una velocidad de eje de 700 mm/h y una proporción de 60% en alúmina.....  | 27 |
| Figura 18. Patrón de DRX obtenido en la muestra B2, correspondiente a una velocidad de eje de 400 mm/h y una proporción de 60% en alúmina.....  | 27 |
| Figura 19. Patrón de DRX obtenido en la muestra C2, correspondiente a una velocidad de eje de 100 mm/h y una proporción de 60% en alúmina.....  | 28 |
| Figura 20. Patrón de DRX obtenido en la comparación de las tres muestras que contienen 60% de alúmina a tres distintas velocidades.....   | 29 |
| Figura 21. Micrografía de electrones retrodispersados (arriba izquierda), en cátodo-luminiscencia (arriba derecha) y en electrones secundarios in Lens (abajo) correspondiente a la muestra A-5 (86% mol $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 700 mm/h con 500 aumentos. ....  | 31 |
| Figura 22. Micrografía de electrones secundarios in Lens correspondiente a la muestra A-2 (60 % mol $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 700 mm/h y 500 aumentos.....  | 32 |
| Figura 23. Micrografía de electrones retrodispersados correspondiente a la muestra A-5 (86% mol $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 700 mm/h y 500 aumentos.....  | 33 |
| Figura 24. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra A4 (75% mol $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y distribución en ella del Aluminio (2), Estroncio (3), Europio (4) y Disprosio (5) a 500 aumentos.....   | 35 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 25. Micrografía de electrones retrodispersados correspondiente a la muestra C-2 60% mol. $\text{Al}_2\text{O}_3$ a 100 mm/h y 500 aumentos.....   | 36 |
| Figura 26. Mediciones de temperatura durante la LLS a una velocidad de desplazamiento de 100 mm/h para las cinco composiciones de $\text{SrO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ estudiadas en la Figura 11.....             | 39 |
| Figura 27. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 100 mm/h.....  | 39 |
| Figura 28. Mediciones de temperatura durante la LLS a una velocidad de desplazamiento de 400 mm/h para las cinco composiciones de $\text{SrO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ estudiadas en la Figura 11.....             | 40 |
| Figura 29. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 400 mm/h.....  | 40 |
| Figura 30. Mediciones de temperatura durante la LLS a una velocidad de desplazamiento de 700 mm/h para las cinco composiciones de $\text{SrO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ estudiadas en la Figura 11.....             | 41 |
| Figura 31. Comparativa de las temperaturas medias en el diagrama de fases para una velocidad de 700 mm/h.....  | 41 |
| Figura 32. Sección isotérmica del sistema $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ a 1350 °C (C. Zhang et al. 2010) .....   | 43 |
| Figura 33. Fotografías de la primera etapa de aplicación de recubrimientos luminiscentes sobre sustratos de porcelana, previo tratamiento con el láser de $\text{CO}_2$ .....                                      | 44 |
| Figura 34. Fotografías de la primera etapa de aplicación de recubrimientos luminiscentes sobre sustratos de porcelana, tratados con láser de $\text{CO}_2$ con tratamientos de aumento de la potencia térmica..... | 44 |

## 9. Índice tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Nomenclatura para las muestras estudiadas a diferentes velocidades de desplazamiento del eje portamuestras.....   | 20 |
| Tabla 2. Composiciones iniciales preparadas mezclando la fase 1:1 ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) con las correspondientes cantidades de $\text{Al}_2\text{O}_3$ ..... | 20 |
| Tabla 3. Análisis de la muestra A-2 por EDS. ....  | 32 |
| Tabla 4. Análisis de la muestra A-5 por electrones dispersados de rayos X (EDS).....   | 34 |
| Tabla 5. Análisis de la muestra C-2 por EDS. ....  | 36 |
| Tabla 6. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 100 mm/h.....  | 39 |
| Tabla 7. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 400 mm/h.....  | 40 |
| Tabla 8. Mediciones de temperatura en función del porcentaje en alúmina para una velocidad de 700 mm/h.....  | 41 |